SÉRIE VIII. — TOME IX. N° 5. MAI 1948.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SPECTRES DE BANDE DE HAUTE MULTIPLICITÉ (1)

Par E. MIESCHER.

(Bâle.)

Sommaire. — Les spectres d'émission de Mn Cl et Mn Br ont été photographiés en collaboration avec W. Muller, celui de Mn F en collaboration avec J. Bacher, au moyen d'un dispositif décrit. Pour Mn I, le spectre d'absorption seul a pu être obtenu.

Les structures observées s'interprètent en admettant que l'on doit retrouver dans le schéma des termes moléculaires la structure multiplet de l'atome Mn, en particulier des termes septuples ou quintuples suivant que le spin de l'électron de l'halogène se place en position parallèle ou antiparallèle par rapport au spin de la couche $3\,d^5$ du Mn.

Dans la littérature spectroscopique on mentionne fréquemment des spectres de bandes dont l'analyse et le classement dans un schéma connu de fréquences est difficile sinon impossible. En général on attribue ces systèmes de bandes à des molécules polyatomiques mais sans pouvoir indiquer les valeurs des fréquences de vibration correspondantes. Mentionnons le travail de Mesnage [1] qui trouva des systèmes de bande complexes dans le proche ultraviolet en excitant des vapeurs de chlorure et de bromure de manganèse ($Mn\,Cl_2$ et $Mn\,Br_2$) par décharge en haute fréquence. Ces spectres montrent, malgré leur complexité, une régularité évidente indiquant une structure cachée. Indiquons également que Rochester et Olsson [2], en étudiant l'absorption des vapeurs surchauffées du fluorure de manganèse $Mn\,F_2$, ont trouvé, à côté d'un système de bande à structure simple situé dans l'ultraviolet lointain et attribué à la molécule Mn F, un autre système de bandes d'absorption, à structure complexe, situé dans le proche ultraviolet. Dans ces deux cas, les auteurs attribuent ces spectres complexes aux molécules triatomiques $Mn\,X_2$ bien qu'il paraisse improbable que de telles molécules puissent être excitées en haute fréquence et surtout être détectées dans l'absorption de la vapeur surchauffée.

Dans les spectres des atomes possédant de nombreux électrons dans des couches incomplètes, la structure de multiplet constitue la régularité la plus prononcée. Dans l'atome de manganèse la couche $3\,d$ contient cinq électrons qui ne la remplissent qu'à moitié. Tous ces électrons ont des spins parallèles et forment une configuration particulièrement stable de multiplicité 6. L'état fondamental de l'atome Mn est un état ^6s et dans la plupart des états excités la couche $(3\,d)^5$ ne subit aucune modification. Comme la formation d'une molécule peut, en un certain sens, être assimilée à la formation d'un état excité on doit s'attendre à retrouver dans le schéma des termes moléculaires la structure multiplet de l'atome Mn faisant partie de la molécule. On doit donc essayer d'interpréter de cette façon la structure complexe observée. A la complexité des vibrations d'une molécule polyatomique il convient donc de substituer la multiplicité des termes d'une molécule diatomique, multiplicité engendrée par le spin des électrons.

La théorie des termes multiples (Mulliken [3], Herzberg [4]) fournit, dans le cas où le couplage du spin résultant avec l'axe moléculaire est intense, une décomposition en sous-niveaux équidistants dont le nombre correspond à la pleine multiplicité. Dans le cas de la molécule Mn X où un électron supplémentaire non parié provient de l'atome d'halogène X, on doit obtenir ainsi des termes septuples ou quintuples suivant que le spin de ce sixième électron se place en position parallèle ou antiparallèle par rapport au spin de la couche $3\,d^5$.

(1) Communication présentée au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

Les diverses composantes du terme multiple se caractérisent le mieux par le nombre quantique Ω qui correspond au moment cinétique total autour de l'axe moléculaire et qui est régi par la règle de sélection $\Delta\Omega = 0$ ou ± 1

Dans un travail publié en collaboration avec W. Muller [5] nous avons donné l'analyse détaillée de la structure complexe des spectres de Mn Cl et Mn Br après avoir photographié et mesuré ces spectres obtenus en grande dispersion, à l'aide d'un réseau concave de 3 m, en 2ᵉ ordre, dispersion de 2,8 Å : mm. Ces spectres se divisent en groupes qui se succèdent à des distances correspondant aux fréquences de vibration. Chaque groupe constitue un multiplet moléculaire (septet-septet) qui correspond aux prévisions théoriques. La figure 1 montre un extrait du spectre de la molécule Mn Cl, à côté du schéma des termes de vibration et de multiplet.

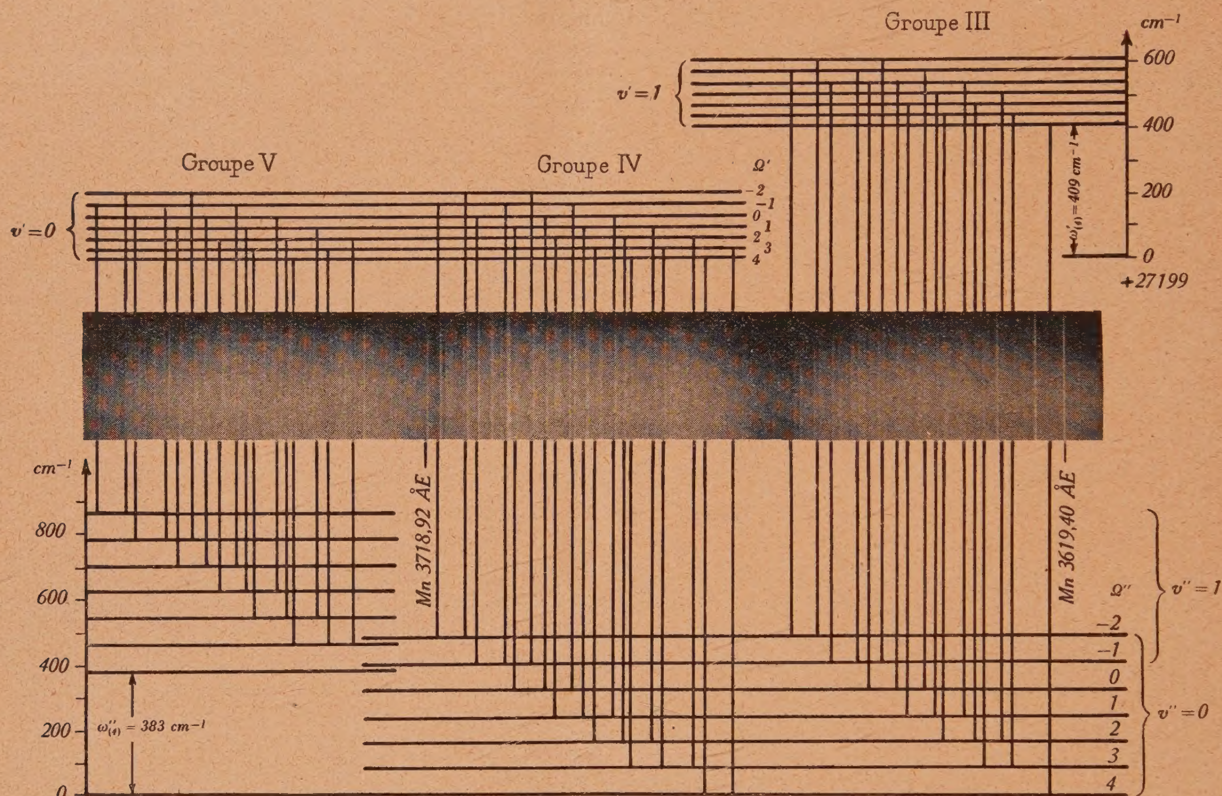


Fig. 1. — Mn Cl. Émission.

Entre temps Nevin [6] a analysé complètement une bande extrêmement complexe de l'hydrure de manganèse (Mn H). La structure de rotation indique qu'il s'agit d'une transition $^7\Pi - {}^7\Sigma$.

En collaboration avec Bacher [7] nous avons rephotographié le spectre sus-mentionné de la molécule Mn F. Comme dans un tube de quartz le fluorure produit les bandes intenses et gênantes de Si F nous avons dû employer un tube de décharge spécial : Nous avons produit une décharge luminescente concentrée à l'intérieur d'un tube de fer dans un courant d'hélium. La vapeur de fluorure, sortant d'un petit creuset de platine chauffé électriquement, pénètre directement dans la région excitée et émet intensément les bandes de Mn F, pratiquement pures. Le spectre d'émission s'étend sur le domaine de longueurs d'onde de 3670-3330 Å et forme cinq groupes largement séparés les uns des autres. Il coïncide, à part des différences caractéristiques dans la répartition d'intensité, avec le système observé en absorption par Rochester et Olsson [2]. Le groupe le plus intense, situé entre 3520 et 3480 Å forme le multiplet de la transition 0,0. Pour compléter l'étude des spectres des molécules Mn X nous avons enfin photographié les bandes de Mn I. Les essais pour obtenir des spectres d'émission n'ont pas abouti, par contre, les spectres d'absorption de la vapeur de $Mn I_2$ surchauffée à environ 1100° C dans un tube de quartz ont révélé l'existence d'un système encore inconnu dans le domaine 3960-4180 Å. Ce spectre possède également une structure complexe qui correspond en tout point aux spectres des autres

molécules Mn X . Il s'agit sans aucun doute du système multiplet de la molécule Mn I. La séparation en groupes correspondant à la structure de vibration, n'est plus apparente; on reconnaît la fréquence fondamentale de l'ordre de 238 cm^{-1} de la molécule Mn I qui est ici du même ordre de grandeur que l'intervalle des termes de multiplet. On devine l'existence des bandes 0,0 à l'endroit où l'absorption est la plus intense, vers 4020 Å, mais l'analyse détaillée n'est pas encore achevée.

TABLEAU I.

Molécule.	État fondamental. ω''.	$\Delta\nu''$.	État excité. ω'.	$\Delta\nu'$.
Mn F.....	618	65	645	20
Mn Cl....	382	80	407	37
Mn Br....	285	130	320	70
Mn I.....	238	(200)	-	-

ω = fréquence de vibration (en cm^{-1});
$\Delta\nu$ = intervalle des composantes de multiplet (en cm^{-1}).

Le Tableau I réunit les données relatives aux termes multiplets des molécules Mn X . De plus les spectres de Mn F, Mn Cl et Mn Br présentent chacun près de 5000 Å un système de bandes, intense en émission. Ces systèmes sont de caractères très analogues et de type complexe. Leur distance au système du proche ultraviolet est de l'ordre de 6000 cm^{-1} et correspond de manière frappante à la différence entre les termes de multiplicités différentes de l'atome de manganèse.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] P. MESNAGE, *Ann. de Physique*, 1939, **12**, p. 5.
[2] G. D. ROCHESTER et E. OLSSON, *Zeit. f. Phys.*, 1939, **114**, p. 495.
[3] R. S. MULLIKEN, *Rev. Mod. Phys.*, 1930, **2**, p. 60; 1931, **3**, p. 89.
[4] G. HERZBERG, *Molekülspektren*, 1939.
[5] E. MIESCHER et W. MULLER, *Helv. Phys. Acta*, 1942, **15**, p. 319 et 1943, **16**, p. 1.
[6] T. E. NEVIN, *Proc. Roy. Irish. Acad. A.*, 1942, **48**, p. 1; 1945, **50**, p. 123.
[7] E. MIESCHER et J. BACHER, *Helv. Phys. Acta*, 1947, **20**, Helft 3.

Note additionnelle à la correction (18-6-48.) — Pour détails et progrès de l'interprétation *voir* l'article de J. BACHER, paraissant en *Helv. phys. acta.* 1948.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. SÉRIE VIII, TOME IX, MAI 1948.

ÉTUDE DES SPECTRES ÉLECTRONIQUES DE QUELQUES OXYDES DIATOMIQUES ET TRIATOMIQUES (1)

Par B. ROSEN,
Institut d'Astrophysique de l'Université de Liége.

Sommaire. — Le laboratoire de spectroscopie moléculaire de l'Institut d'Astrophysique de l'Université de Liége a procédé durant les dernières années à l'étude des spectres de certains oxydes diatomiques et triatomiques. La méthode d'explosion de fils minces a été modifiée en vue de permettre l'étude spectroscopique de Al O, Fe O, Ni O, Co O, Ca O, Cu O. Plusieurs nouveaux systèmes électroniques de ces oxydes ont été obtenus et l'analyse de vibration a pu être effectuée pour certains d'entre eux.

Les spectres d'absorption de SO_2, Se O_2 et Te O_2 ont été étudiés dans le visible et l'ultraviolet. Le caractère et les constantes moléculaires de plusieurs systèmes ont été obtenus. Il a été possible d'étudier à grande dispersion le spectre de SO_2 dans l'ultraviolet lointain (1200-1800 Å). Il a été constaté que les bandes de cette région forment plusieurs systèmes indépendants, qui ont pu être partiellement analysés. Ces dernières recherches sur les molécules triatomiques ont été effectuées par M. Jules Duchesne et moi-même en collaboration avec MM. R. et P. Migeotte et M. Robert.

Au cours de ces dernières années, le laboratoire de spectroscopie moléculaire de l'Institut d'Astrophysique de l'Université de Liége, s'est occupé de l'étude d'une série de spectres d'oxydes diatomiques et triatomiques. Un exposé général des méthodes utilisées et des résultats acquis semble se justifier, car les recherches en cause n'ont été publiées jusqu'à présent que très brièvement [1] et en grande partie dans un périodique difficilement accessible. [3, 4, 5, 6 ,8, 9].

Pour l'étude des spectres d'oxydes diatomiques, la méthode d'explosion de fils minces a été surtout utilisée. Jusqu'à tout récemment, cette méthode n'était utilisée que pour l'étude des spectres atomiques, car on employait, généralement pour produire

(1) Communication présentée au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

l'explosion la décharge violente d'un condensateur; dans ce cas le spectre met surtout en évidence les atomes fortement ionisés.

Pour faire apparaître les spectres moléculaires, il a été nécessaire de modifier la méthode; le courant qui permet de porter le fil à la température de fusion, était fourni par une puissante batterie d'accumulateurs de basse tension. L'inconvénient de la méthode, c'est la formation d'un arc aussitôt après la rupture du fil. Cet inconvénient a été évité, ou réduit, par une interruption automatique du courant qui a lieu 1/1000e à 1/10 000e de seconde après la rupture. Dans certains cas il s'est avéré important d'utiliser deux fils en contact léger (ou deux brins de fils en éventail), plutôt qu'un seul fil tendu entre deux électrodes : la rupture a lieu alors à l'endroit du contact et l'interruption mécanique permet de limiter la longueur de l'arc à quelques millimètres.

En général une seule explosion produite à l'aide d'un courant d'ordre de grandeur d'une centaine d'ampères est suffisamment intense pour produire un spectre bien développé; ceci permet de projeter l'image de l'explosion sur la fente du spectrographe et d'étudier ainsi le développement du spectre en fonction de la distance à partir du centre de l'explosion. Dans l'explosion d'un fil mince il est en général possible de distinguer trois zones. La première, dans l'entourage immédiat du fil est caractérisée par un fond continu, dont le centre de gravité est situé dans l'ultraviolet, correspondant à la haute température atteinte immédiatement après la rupture; quelques raies atomiques fortement élargies se dégagent sur ce fond continu. La seconde zone est celle où un arc se développe après la rupture. L'étendue de cette zone peut être fortement limitée par l'emploi de l'interrupteur mentionné. Enfin la troisième zone entoure les deux premières et s'étend à des distances qui varient selon les conditions de l'explosion et peuvent atteindre dans certains cas plusieurs centimètres. A proximité du fil, cette zone est caractérisée par des raies atomiques qui deviennent de plus en plus fines et de plus en plus faibles vers l'extérieur; à une distance plus grande les bandes moléculaires prédominent. Leur intensité maxima est située à quelque distance du fil, généralement dans un domaine où l'émission atomique est déjà négligeable. Les spectres atomiques et moléculaires peuvent ainsi être dans la plupart des cas complètement séparés.

L'état d'oxydation du fil a une importance considérable et il est souvent utile de l'oxyder par un chauffage modéré dans une atmosphère d'oxygène avant de produire l'explosion.

Il s'avérait parfois utile de ne pas utiliser directement des fils formé des métaux dont on étudiait les oxydes, mais d'étaler ceux-là sous forme de poudres sur un support approprié (généralement un fil de tungstène). Comme résultats principaux de la série de recherches, effectuées en collaboration avec une équipe de chercheurs (Mme Coheur, MM. Delsemme, Lejeune, Malet) signalons les suivants.

Il a été possible d'étendre sensiblement nos connaissances du spectre de Al O par la découverte de plusieurs systèmes dans l'ultraviolet et par l'analyse de vibration d'une partie de ces systèmes. Un cas intéressant de prédissociation due à l'instabilité du niveau inférieur d'un système de bandes d'émission, a été mis en évidence et étudié en détail. Ce cas est caractérisé par l'aspect très différent des bandes correspondant aux transitions vers les mêmes niveaux n'' de l'état normal en fonction du nombre quantique n' du niveau supérieur. La différence d'aspect est due à la différence de la position des niveaux de rotation prédissociés par rapport à la tête de bande (pour détail, voir [2]).

Dans le cas de Fe O, l'analyse de vibration du système principal situé dans le jaune a pu être effectuée pour la première fois [3], [4]. Plusieurs nouveaux systèmes ont été découverts dans le visible et l'infrarouge photographique et partiellement analysés. De nombreux systèmes de bandes de Ni O ont été découverts dans le visible et l'infrarouge photographique, et l'analyse de vibration a pu être effectuée [5]. Les systèmes de Co O sont moins nets et l'analyse n'a pu être effectuée jusqu'à présent que très sommairement.

Dans le cas de Cu O le résultat essentiel est le classement vibrationnel des bandes découvertes en 1912 par Hertenstein [6]. L'analyse du système bien connu dans le rouge ne peut par contre pas être considérée comme définitive. Il est étonnant que ce système très facilement excité dans un arc ordinaire soit tellement réfractaire à l'analyse, malgré les nombreuses tentatives, effectuées entre autres par des spectroscopistes comme Loomis, Watson, Guntsch. Ce dernier, en particulier [7] s'élève contre l'analyse proposée par l'auteur et selon laquelle la fréquence de l'état normal serait $\omega'' = 625\ \mathrm{cm}^{-1}$, en conformité avec les règles empiriques reliant les fréquences de l'état normal des oxydes diatomiques [3]. Tout en admettant que les arguments avancés par Guntsch en faveur d'un classement différent des bandes présentent un intérêt considérable, il nous semble que la fréquence $\omega'' = 318\ \mathrm{cm}^{-1}$ qui en résulterait est en contradiction trop évidente avec les règles empiriques pour pouvoir être acceptée.

Dans le cas de Ca O, il existe également de très nombreux points qui nécessitent un éclaircissement et la méthode d'explosion a apporté certains éléments qui nous ont permis de compléter le schéma des niveaux électroniques et l'analyse de vibration [8], [9]. L'importance de l'étude détaillée des spectres des oxydes diatomiques est due d'ailleurs, entre autre, au fait que ces spectres ont été très souvent utilisés pour vérifier les règles empiriques mentionnées plus haut.

Pour l'étude comparative des spectres des oxydes,

il est évidemment nécessaire de ne pas se limiter à l'analyse de vibration; cependant l'analyse de rotation présente des difficultés d'autant plus grandes qu'il s'agit probablement de spectres de haute multiplicité électronique [2].

Nous considérons les recherches mentionnées comme préliminaires à l'étude plus détaillée que nous espérons pouvoir effectuer à l'aide du nouveau montage du réseau de 6,5 m dont l'installation à l'Institut d'Astrophysique de l'Université de Liége est actuellement presque achevée.

En collaboration avec M. Duchesne, nous avons porté notre effort vers l'étude des molécules polyatomiques, en particulier vers des molécules triatomiques angulaires SO_2, $Se\,O_2$ et $Te\,O_2$. Le spectre de la dernière de ces molécules n'avait été étudié en détail que par Choong Shin Piaw [11] dans le laboratoire des regrettés Léon et Eugène Bloch, à l'École Normale. De très nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de SO_2, en particulier par V. Henri, K. Wieland, M. C. Price, T. C. Chow et plus récemment par R. S. Mulliken et ses collaborateurs. Cependant un grand nombre de problèmes relatifs à ces molécules n'avait pas encore trouvé de solution et une nouvelle étude s'imposait. Tandis que l'analyse de vibration des systèmes de $Se\,O_2$ et $Te\,O_2$ situés dans le visible et l'ultraviolet ordinaire ne présentait pas de difficultés techniques, la position spectrale du système des bandes intenses de SO_2 situé entre 2200-1800 Å a suscité quelques difficultés, car les spectrographes à optique de quartz ordinaires sont généralement construits de telle façon que l'ultraviolet lointain se trouve au delà du domaine accessible ou ne reçoit que très peu de lumière. D'autre part nous ne possédons pas de spectrographes à réseau dans le vide ayant une dispersion suffisante. Pour cette recherche M. P. Migeotte a transformé un spectrographe ordinaire à optique de quartz de façon à obtenir un spectre net entre 2200-1800 Å. Les bandes d'oxygène ont été éliminées en entretenant à l'intérieur du spectrographe un courant d'azote. La transparence du quartz étant excellente, il a été possible de photographier le spectre jusque 1780 Å. La dispersion est d'environ 1,8 Å : mm vers 1800 Å.

Dans le dernier travail en date consacré au spectre d'absorption de SO_2 dans la région 2200-1800 Å Price et Simpson [12] attribuent toutes les bandes observées à un seul système électronique, tandis que les auteurs précédents admettaient l'existence de plusieurs systèmes. Dans un travail théorique Mulliken [13] prévoyait la présence d'au moins deux systèmes dans la région en cause. Des clichés que nous avons obtenus dans des conditions très variées de pression et de température, indiquent clairement qu'au moins trois systèmes électroniques indépendants (mais probablement quatre) sont présents dans la région entre 2200-1800 Å. Ces systèmes sont caractérisés par les constantes ci-après :

α_1 (cm^{-1}).	α_2 (cm^{-1}).	α_3 (cm^{-1}).	α_4 (cm^{-1}).
$\nu_0 = 42170$	$\nu_0 = 44236$	$\nu_0 = 45499$	$\nu_0 \sim 47500$
$\nu'_1 = 963$	$\nu'_1 = 775$	$\nu'_1 \sim 860$	$\nu'_1 \sim 800$
$\nu'_2 = 379$	$\nu'_2 = 375$	$\nu'_2 = 360$	$\nu'_2 = 350$
$x'\nu'_2 = 2$	–	–	–

La superposition de ces nombreux systèmes explique la difficulté rencontrée jusqu'à présent pour le classement de ce spectre, le premier des systèmes mentionné avait été déjà reconnu comme tel par V. Henri en 1930 [14].

La dispersion utilisée a permis une analyse partielle de rotation. L'existence de deux branches de la structure K montre que les bandes du système α_1 sont du type perpendiculaire. Les données obtenues ne permettent pas encore une vérification précise des prévisions de Mulliken pour la molécule SO_2, mais suffisent à établir le caractère général des états excités et quelques constantes essentielles de la molécule. En particulier, il a été possible de montrer que l'excitation ne change pratiquement pas la distance S-O, mais modifie appréciablement l'angle α dans le sens d'une diminution. L'analyse de rotation n'a pu être effectuée pour les autres systèmes.

Dans le cas de $Se\,O_2$, l'analyse du système c dans le visible fait suite à l'analyse antérieure [15] du système b dans l'ultraviolet ordinaire. Ce système est caractérisé par un grand développement des séries avec $\Delta\nu = 200\ cm^{-1}$ qui est attribué à la fréquence de déformation de l'état excité. Pour l'état normal nous avons confirmé la fréquence symétrique de valence $\nu_1 = 910\ cm^{-1}$, déduite de l'analyse du système b.

Dans le spectre d'absorption de $Te\,O_2$ nous avons analysé le système situé entre 3000-4500 Å et identifié les fréquences $\nu'_1 = 670$ et $\nu''_1 = 810\ cm^{-1}$. Ce système présente beaucoup de ressemblance avec le système b de $Se\,O_2$. La ressemblance est encore soulignée par un phénomène caractéristique dû à l'effet isotope : Se et Te ont tous les deux de nombreux isotopes abondants, dont l'abondance décroît régulièrement avec le poids moléculaire; par conséquent, le centre de gravité du groupe de têtes de bandes isotopique est situé vers les grandes longueurs d'onde d'un côté de l'origine du système et vers le côté opposé de l'autre. Le sens de dégradation de l'ensemble du groupe non résolu varie en passant par l'origine.

Il paraît intéressant de signaler le rapport existant entre les fréquences symétriques de valence des oxydes triatomiques et la fréquence de vibration de l'état normal des oxydes diatomiques. On obtient

[2] Je tiens à remercier M. E. Miescher pour avoir attiré mon attention sur la question de multiplicité des spectres en cause.

pour SO_2, $\nu''_1 = 1152$ cm^{-1}; pour Se O_2, $\nu''_1 = 910$ cm^{-1}; pour Te O_2 $\nu''_1 = 810$ cm^{-1} tandis que pour SO, Se O et Te O on a respectivement : $\omega'' = 1124$, $\omega'' = 909$, $\omega'' = 790$ cm^{-1}.

Le travail détaillé concernant une partie des résultats obtenus en collaboration avec M. J. Duchesne pour SO_2, Se O_2 et Te O_2 est paru récemment dans *Journ. of Chem. Phys.* [16]

BIBLIOGRAPHIE.

[1] B. ROSEN, *Nature*, 1945, **156**, p. 570.
[2] B. ROSEN, *Phys. Rev.*, 1945, **68**, p. 126.
[3] A DELSEMME et B. ROSEN, *Bull. Soc. Roy. Liége*, 1945, **14**, p. 70.
[4] L. MALET et B. ROSEN, *Id.*, 1945, **14**, p. 377.
[5] L. MALET et B. ROSEN, *Id.*, 1945, **14**, p. 382.
[6] J.-M. LEJEUNE et B. ROSEN, *Id.*, 1945, **14**, p. 81.
[7] A. GUNTSCH, *Arkiv. för Mat. Astr. och Fysik*, 1945, **33** A, n° **2**; *Nature*, 1946, **157**, p. 662.
[8] J.-M. LEJEUNE et B. ROSEN, *Bull. Soc. Roy. Liége*, 1945, **14**, p. 322.
[9] J.-M. LEJEUNE et B. ROSEN, *Id.*, 1945, **14**, p. 318.
[10] J. DUCHESNE et B. ROSEN, *Nature*, 1946, **157**, p. 692.
[11] CHOONG SHIN PIAW, *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, p. 1181; *Thèse*, Paris, 1937.
[12] W. C. PRICE et D. M. SIMPSON, *Proc. Roy. Soc. A.* 1938, **165**, p. 272.
[13] R. S. MULLIKEN, *Rev. Mod. Physics*, 1942, **14**, p. 204.
[14] V. HENRI, *The Structure of Molecules*, edited by P. Debye. Blackie et Son, London, 1932, p. 121.
[15] J. DUCHESNE et B. ROSEN, *Physica*, 1941, **8**, p. 540.
[16] J. DUCHESNE et B. ROSEN, *Journ. Chem. Phys.* **15**, 1947, p. 631.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. SÉRIE VIII, TOME IX, MAI 1948.

CLASSIFICATION DES BANDES ÉLECTRONIQUES DES SELS D'URANYLE A PARTIR DES FRÉQUENCES INFRAROUGE ET RAMAN DE L'ION UO_2^{++} (1)

Par Mme MARIE FREYMANN.
Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences de Rennes.

Sommaire. — A partir des trois fréquences 210, 860 et 930 cm^{-1} et de leurs combinaisons, 47 raies de fluorescence et 40 raies d'absorption de l'acétate d'uranyle hydraté ont pu être classées. L'existence de deux niveaux très voisins, distants de 30 cm^{-1} environ est observée. Elle peut être en relation avec le dédoublement 197-226 cm^{-1} observé dans l'effet Raman et peut être due, soit à l'effet Stark produit par le champ électrique cristallin, soit plus probablement à une fréquence de vibration ou de pivotement du réseau cristallin.

Les sels d'uranyle [l'acétate hydraté $(CH_3COO)^2$ UO_2 2 H_2O par exemple] présentent un spectre de bandes dans le visible : spectre d'émission de fluorescence, d'une part, spectre d'absorption, d'autre part. Ces bandes, floues à la température ordinaire (pour le sel pur ou pour ses solutions), deviennent très fines à la température de l'air liquide. De nombreux chercheurs avaient essayé de classer ces bandes (2). Mais ce problème n'a pu être abordé correctement que depuis les recherches effectuées dans l'infrarouge et l'effet Raman, par Conn et Wu (3), Lecomte et R. Freymann (4), Satyanarayana (5). Ces travaux ont montré que l'ion UO_2^{++} présente au moins trois fréquences fondamentales : $\nu_2 = 210$ cm^{-1}, $\nu_1 = 860$ cm^{-1}, $\nu_3 = 930$ cm^{-1} (fréquences de déformation, symétrique de valence et antisymétrique). Précisons que, selon Satyanarayana, pour le chlorure d'uranyle, ν_2 serait double : 197-226 cm^{-1}, ainsi que ν_1 : 853-865 cm^{-1}.

A partir des trois fréquences 210, 860 et 930 cm^{-1} et de leurs combinaisons (telle que 930 + 210 par exemple, observée par Lecomte et R. Freymann), nous avons pu classer la presque totalité des fréquences observées en fluorescence ou en absorption, dans le spectre visible. Cette classification est différente de celle proposée par Pant et Sakhavalkar puis par Pant (6); ces auteurs utilisent une fréquence 150 cm^{-1} qui n'a pas été observée expéri-

(1) Communication présentée au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

(2) NICHOLS et HOWES, *Phys. Rev.*, 1919, **14**, p. 201 et 293. — MOERMAN et KRAAK, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1939, **58**, p. 34. — VAN HEEL, *Leiden Communications*, 1925, n° **55** et **187**.

(3) CONN et WU, *Trans. Barad. Soc.*, 1938, **34**, p. 1483

(4) LECOMTE et R. FREYMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, **8**, p. 622.

(5) SATYANARAYANA, *Proc. Indian Ac. Sc.*, 1942, **15**, p. 414; *J. Mysore Univ.*, 1943, **4**, p. 57.

(6) PANT et SAKHAVALKAR, *Proc. Indian Ac. Sc.*, 1944, **19**, p. 135 et 1945, **22**, p. 95 et 110.

État excité (1.v″).

↑	↑	↑	
.....	....	.....	
↑	↑	↑	
(1.2)	720 × 2	22196	
(1.1)	720	21476	Fluorescence — Absorption
(1.0)	0	20756	

État normal (0.v′).

↑	↑	↑	
.....	....	....	
↑	↑	↑	(Spectre visible) — (Spectre visible)
(0.3)	860 × 3	2580	
↑	↑	↑	
.....	....	....	
↑	↑	↑	
(0.0) + 930 + 930	930 + 930	1860	
(0.1) + 930	860 + 930	1790	
(0.2) + 30	860 × 2 + 30	1750	
(0.2)	860 × 2	1720	
(0.0) + 930 + 210 + 210	930 + 210 + 210	1350(?)	
(0.1) + 210 + 210	860 + 210 + 210	1280(?)	Fréquences
(0.0) + 930 + 210	930 + 210	1140	infrarouges et Raman
(0.1) + 210	860 + 210	1070	(fondamentales,
(0.0) + 930	930	930	harmoniques et combinaisons)
(0.1) + 30	860 + 30	890	
(0.1)	860	860	
(0.0) + 210	210	210	
(0.0) + 30	30	30	
(0.0)	0	0	

mentalement et que nous attribuons à la différence 860 — 720 = 140 cm^{-1}.

Nous utilisons, comme niveaux principaux (déjà signalés par Nichols et Howes et par Moerman et Kraak) :

État normal :

(0.0) = 0, (0.1) = 860 × 1, (0.2) = 860 × 2, (0.3) = 860 × 3, ...

État excité :

(1.0) = 0, (1.1) = 720 × 1, (1.2) = 720 × 2, (1.3) = 720 × 3, ...

Mais nous leur adjoignons en outre les fréquences $\nu_2 = 210$ et $\nu_3 = 930$ et les combinaisons $n\,\nu_1 = m\,\nu_2 = p\,\nu_3$ (où n, m, p sont des nombres entiers). Le tableau résume les divers niveaux utilisés.

Nous avons pu classer ainsi 47 raies de fluorescence et 40 raies d'absorption de l'acétate d'uranyle hydraté; on trouvera le détail de cette classification dans des notes antérieures (7). Nous montrerons également, dans une prochaine publication que la méthode s'applique aux nitrate, chlorure et fluorure d'uranyle.

(7) Mme M. FREYMANN, Mme T. GUILMART et R. FREYMANN, *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **223**, p. 545 et 573.

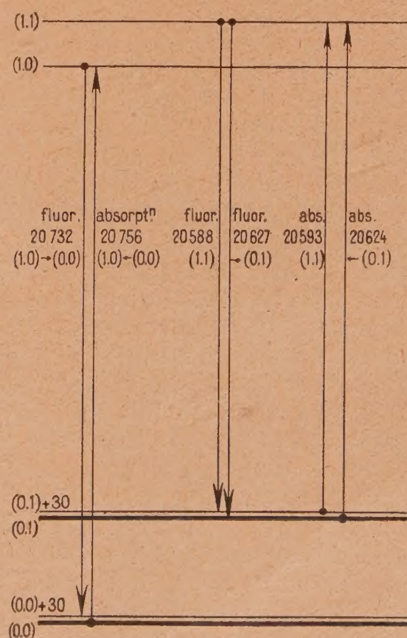


Fig. 1.

En ce qui concerne l'acétate d'uranyle hydraté, nous donnerons seulement ici les deux exemples

typiques suivants :

(1.0) → (0.0)	Fluorescence	20 732 cm^{-1}
(1.0) ← (0.0)	Absorption	20 756
(1.1) → (0.1)	Fluorescence	20 588 et 20 627 cm^{-1}
(1.1) ← (0.1)	Absorption	20 593 20 629

C'est ce que représente la figure ci-contre.

Comme le montrent ces exemples typiques, nous avons été conduit à cette importante observation (valable pour tous les composés examinés) : *Il existe deux niveaux très voisins, distants de 30 cm^{-1} environ.* Pour rendre compte de cette observation, on peut envisager trois hypothèses : 1° dédoublement par effet Stark dû au champ électrique cristallin; 2° relation avec le dédoublement 197-226 cm^{-1} (soit 29 cm^{-1}) observé par Satyanarayana dans l'effet Raman; 3° existence d'une fréquence de vibration du réseau cristallin (ou d'une fréquence de pivotement). Cette dernière hypothèse nous semble la plus satisfaisante (et n'exclue peut-être pas la seconde); mais elle demanderait à être confirmée expérimentalement. Pour des raisons techniques, nous n'avons pu déceler, la fréquence 30 cm^{-1} dans l'effet Raman; il faudra donc effectuer des recherches dans l'infrarouge, vers 300 μ, avant de pouvoir expliquer, en toute certitude, l'origine de ce dédoublement.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. SÉRIE VIII, TOME IX, MAI 1948.

SUR LE SYSTÈME DE TRIPLETS DE LA MOLÉCULE NEUTRE DE L'OXYDE DE CARBONE (1)

Par Mme R. HERMAN et M. L. HERMAN.

Sommaire. — Le système de triplets de CO, dont certaines radiations auraient été observées dans la lumière des noyaux cométaires, a été obtenu en utilisant une densité de courant assez faible dans une atmosphère de néon contenant des traces de CO, à la température de l'azote liquide. Les bandes à niveaux v' élevés prédominent, particulièrement celles à $v' = 10$, correspondant à la recombinaison de C(^3P) et O(^1D). Un nouveau système, dont la structure n'a pas été élucidée, apparaît dans les conditions utilisées : pression relativement haute (plusieurs millimètres de mercure) et basse température, qui favorisent les recombinaisons.

Le spectre de l'oxyde de carbone semble présenter un certain intérêt en astrophysique. On sait, en effet, que l'on observe le spectre de CO^+ dans l'émission des queues cométaires. Récemment, l'un de nous a cru pouvoir attribuer certaines radiations du ciel nocturne à des bandes du système de Cameron de CO [1]. Plus récemment encore, M. Barbier a émis l'hypothèse de l'existence d'un système inconnu dans le rayonnement du ciel nocturne qui pourrait appartenir également à CO et dont le niveau inférieur serait l'état fondamental de cette même molécule [2].

Le spectre de ce composé a été étudié par de nombreux chercheurs et l'on en connaît un assez grand nombre de systèmes, il semble toutefois que tous les niveaux possibles ne soient pas encore connus, il est donc intéressant d'étudier l'émission de ce gaz dans de nouvelles conditions expérimentales.

Ce spectre est très complexe et les différents systèmes, généralement très riches en bandes, sont enchevêtrés. De plus, il est difficile de l'obtenir sans superposition d'autres émissions, telles que celles du carbone et du gaz carbonique, par suite de la dissociation de CO dans la décharge.

(1) Communication présentée au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

Certaines coïncidences numériques, peut-être fortuites, ayant semblé indiquer la possibilité de la présence de quelques radiations du système de triplets dans les spectres des noyaux cométaires, nous nous sommes plus particulièrement attachés à l'étude de ce dernier. On peut l'obtenir en présence des bandes de Swan de C_2 lorsque la densité de courant est assez grande, ou presque complètement exempte de ces dernières en opérant avec des traces de CO dans une atmosphère de néon et à la température de l'azote liquide, comme on peut le voir sur la figure 1 où l'on a placé côte à côte deux tels spectres.

A basse température, on a pu obtenir un développement remarquable de ce système, au delà de la prédissociation de l'état $d^3\pi$, qui a lieu pour $v' = 9$. L'aspect de ce système est alors tout à fait différent de celui que l'on observe communément. Le spectre *a* de la figure 1 représente une décharge entre électrodes de carbone, dans une atmosphère de xénon, renfermant des traces d'oxygène obtenues en chauffant légèrement du permanganate, les triplets sont alors régulièrement espacés en raison de l'arrêt des bandes à $v' = 8$, au contraire, sur le spectre *b*, l'aspect est tout à fait différent par suite de l'existence des termes de vibration élevés.

L'émission des bandes à $v' = 10$ est due à la recombinaison, processus inverse de la prédissociation. La présence d'une forte concentration de gaz rare et l'existence d'une très basse température diminuent considérablement la désactivation par chocs et favorisent par suite la recombinaison.

Les expériences à basse température ont été réalisées à l'aide d'un tube plongé dans un Dewar. Il a une forme dissymétrique, les deux branches ayant respectivement 3 et 30 mm de diamètre. Après avoir dégazé ce tube, on le remplit de néon sous une pression de plusieurs millimètres de mercure et l'on y admet des traces de CO, on verse ensuite de l'azote liquide dans le Dewar en maintenant un courant de décharge très faible. Il est probable qu'il se produit une dissociation intense dans le tube étroit où la densité de courant est relativement grande, les atomes ainsi formés diffusent dans la partie large où ils se recombinent. On obtient alors des bandes du système des triplets à niveaux v' élevés ($v' > 9$), et une exaltation notable des bandes à $v' = 10$ qui correspondent à la recombinaison de deux atomes C (^3P) et O (^1D). Par ce procédé, on observe des transitions correspondant à des valeurs de v' atteignant 16. Le Tableau I renferme les longueurs d'onde de toutes les bandes du système des triplets observées jusqu'ici, celles qui sont soulignées n'avaient pas été citées précédemment. On voit que le système a été largement étendu du côté des courtes longueurs d'onde.

Dans ces conditions, il apparaît en outre une particularité remarquable, les bandes $v' = 3$ ont une intensité relative très faible, comme on peut le constater sur le spectre *b* de la figure 1. Alors que les bandes $v' = 2$ et 4 sont intenses, $v' = 3$ est très faible, ce phénomène ne se produit pas dans le spectre *a* pour lequel la température est assez élevée. Cet effet peut provenir de la prédissociation de l'état $d^3\pi$ ($v' = 3$) en deux atomes C (^{1}D) et O (^{3}P), en accord avec la perturbation de structure observée par Gerö et Szabo [3].

Un autre système dont la structure n'est pas encore complètement élucidée apparaît, en général, à côté du système des triplets, certaines de ses bandes avaient déjà été signalées par Merton et Johnson [4]. Elles sont formées de trois têtes également et semblent avoir même niveau supérieur que le système précédent et un niveau inférieur très voisin qui serait un nouveau niveau de la molécule CO. L'étude de ce système est en cours.

Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, les phénomènes de recombinaison sont favorisés par une pression élevée et une température basse. Nous avons déjà observé, en effet, de tels phénomènes dans des conditions analogues pour d'autres émetteurs : c'est ainsi que dans le cas du système de Lyman de la molécule neutre d'azote, pour lequel la prédissociation a lieu entre $v' = 6$ et 7, nous

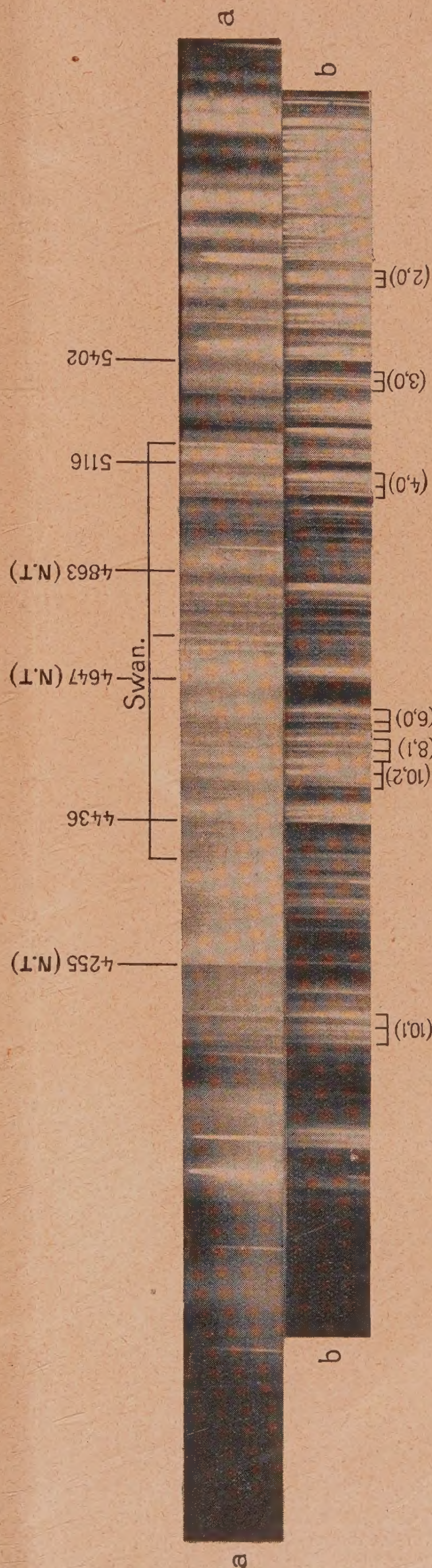


Fig. 1.

Les spectres ci-dessus ont été obtenus à l'aide d'une décharge entre électrode de carbone dans une atmosphère de gaz rare renfermant des traces de CO :

a. — à température ambiante dans une atmosphère de xénon.

b. — à basse température dans une atmosphère de néon.

Les bandes marquées (NT) sont des bandes à trois têtes faisant partie d'un système nouveau non encore élucidé.

TABLEAU I.

v'. v''...	0.	1.	2.	3.	4.	5.
0....	6464,6 6433,1 6401,0	-	-	-	-	-
1....	6037,0 6010,5 5982	-	-	-	-	-
2....	5670,5 5647,6 5624	-	-	-	-	-
3....	5351,2 5330,5 5308	-	-	-	-	-
4....	5070,9 5052,7 5033	5554,1 5532,5 5508	-	-	-	-
5....	4823,5 4806,7 4787	5258,3 5238,4 5216	-	-	-	-
6....	4602,6 4586,4 4571	4996,9 4979,0 4959,0	-	-	-	-
7....	*4405,0* *4390,9* *4374,0*	4764,8 4747,5 -	-	-	-	-
8....	*4227,2* *4213,7* *4198,9*	*4556,5* *4541,0* *4524,0*	*4935,5* *4917,2* *4897,5*	-	-	-
9....	-	*4369,9* - *4339,4*	*4716,6* - -	-	-	-
10....	-	*4201,5* *4188,4* *4174,6*	*4520,7* *4505,5* *4488,4*	*4880,8* *4869,3* -	-	-
11....	-	-	*4343,8* *4328,7* *4314,1*	*4680,3* - *4646,7*	-	-
12....	-	-	*4182,5* *4171* *4157*	*4494,4* *4478,8* *4462,9*	-	-
13....	-	-	*4036,4* *4023,7* *4011*	*4326* *4312* *4297*	-	-
14....	-	-	-	-	- *4460,4* *4444,7*	-
15....	-	-	-	-	-	masquée par CH
16....	-	-	-	-	-	*4466* *4452,2* -

avons pu observer une exaltation considérable des bandes $v' > 6$ dans les séquences $\Delta v = 9$ et 10 lorsque la densité de courant diminue et que la pression augmente [5]. De même, en utilisant une décharge dans une atmosphère de xénon, renfermant des traces d'azote, nous avons pu observer une forte exaltation des bandes à v' élevé du système de Vegard-Kaplan de la molécule d'azote. Les valeurs de v' atteignent 5 alors que, jusque-là, on n'avait pas observé de $v' > 2$ [6]. Un tel phénomène, particulièrement marqué, s'observe également pour les bandes de Swan de la molécule C_2. On sait que pendant longtemps, certaines bandes, parfois très intenses, obtenues dans une décharge à travers CO à pression assez élevée, par Johnson et Asundi, avaient été attribuées à ce composé et avaient reçu le nom de bandes « haute pression ». Il a été reconnu depuis que ces bandes appartenaient à C_2, Herzberg les a interprétées comme des transitions à v' élevé du système de Swan [7]. On peut voir sur le spectre *a* de la figure 1 ces bandes « haute pression » qui résultent de la recombinaison des atomes de C provenant de la dissociation de la molécule CO, il est à remarquer que, dans nos expériences, la pression de CO est très faible, la recombinaison est favorisée par la présence d'une pression élevée de xénon.

Ce même phénomène a été observé à l'aide d'un phosphoroscope à impulsions qui permet d'étudier commodément la phosphorescence des gaz. On a pu constater, en utilisant un tube renfermant une atmosphère d'hélium et des traces de CO, l'exaltation considérable des bandes de Swan à $v' = 5$ et 6. Un tel appareil semble particulièrement commode pour déceler les recombinaisons, tant ioniques qu'atomiques.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] R. HERMAN, *Annales d'Astrophysique*, 1947, **10**, p. 42.
[2] D. BARBIER, *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, p. 385.
[3] GERÖ et SZABO, *Annalen der Physik*, 1939, **35**, p. 597.
[4] MERTON et JOHNSON, *Proceedings Royal Society*, 1923, A **103**, p. 383.
[5] R. HERMAN, *Thèse*, Paris, Masson, 1945.
[6] L. HERMAN et R. HERMAN, *J. de Physique*, 1946, série VIII, **7**, p. 203.
[7] G. HERZBERG, *Physical Review*, 1946, **70**, p. 762.

LES BANDES DE CN ET C_2 DANS LES SPECTRES DES ÉTOILES CARBONÉES (CLASSE *C*) (¹)

Par Mme A. DAUDIN et M. Ch. FEHRENBACH.

Sommaire. — La présence d'atomes ^{12}C, ^{13}C, ^{14}N, ^{15}N permet d'expliquer la nature complexe des bandes de CN et C_2 observées dans les spectres des étoiles de classe *C*. Mais les abondances trouvées à partir de ces spectres pour les différents isotopes sont tout à fait surprenantes (35 pour 100 pour ^{13}C, 25 pour 100 pour ^{15}N). De nouvelles mesures, et une théorie plus précise de l'absorption dans les atmosphères de ces étoiles sont nécessaires.

Nous avons commencé en 1945, à l'Observatoire de Haute Provence, une étude des spectres des étoiles rouges des classes *R* et *N* en vue de déterminer les températures de ces étoiles par la mesure des intensités relatives des diverses bandes d'un système.

Les étoiles carbonées des classes *R* et *N*, nouvellement classées par Morgan et Keenan comme

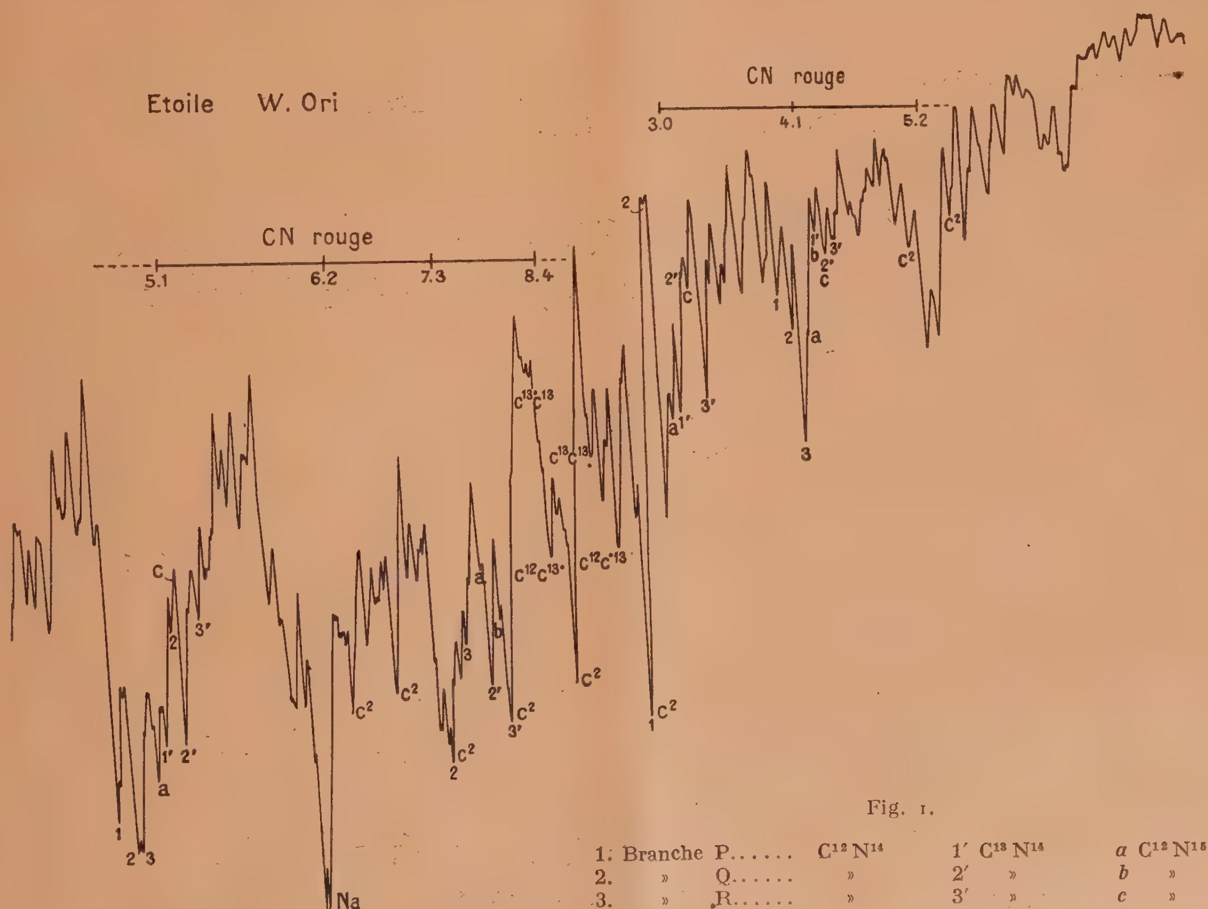


Fig. 1.

1. Branche P...... $C^{12}N^{14}$ — 1′ $C^{13}N^{14}$ — *a* $C^{12}N^{15}$
2. » Q...... » — 2′ » — *b* »
3. » R...... » — 3′ » — *c* »

(¹) Communication présentée au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

étoiles de la classe *C* sont des étoiles géantes très froides (température de l'ordre de 2000°). L'étude de ces étoiles, en général variables, est difficile car les plus brillantes n'atteignent que la cinquième grandeur à leur maximum. Seule la partie rouge du spectre peut être photographiée avec des temps de pose raisonnables. La dispersion est toujours petite.

Description du spectre. — Le caractère principal du spectre de ces étoiles est l'existence de très forts systèmes de bandes d'absorption des molécules

C_2.........	Système de Swan
CN.........	» rouge

Les diverses séquences de ces systèmes sont bien développées (*fig.* 1).

Les rapports des intensités des bandes dans une séquence sont facilement mesurables par spectrophotométrie et peuvent être comparés à la théorie.

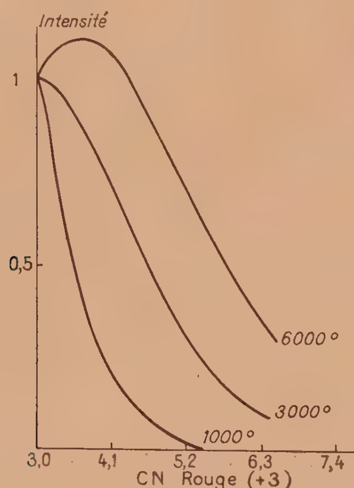


Fig. 2.

Rappelons brièvement la théorie du calcul des intensités. L'intensité d'une bande de vibration est le produit du peuplement du niveau vibratoire origine par la probabilité de transition

$$I = n'' p_{21}.$$

a. Nous admettons que la répartition des molécules entre les divers niveaux de vibration d'un même état électronique est une répartition de Boltzmann

$$n'' = n''_0 \, e^{-\frac{E''_v}{kT}}.$$

b. La probabilité de transition, donnée qualitativement par la règle de Franck Condon, peut être calculée avec une approximation suffisante dans le cas des molécules symétriques à l'aide des fonctions de Schrödinger des états initiaux et finaux

$$p_{21} = c \int \psi'(r)\, \psi''(r)\, \mathrm{d}r.$$

Nous avons complété les calculs de Wurm pour la molécule C_2 et fait les calculs pour le système rouge de CN. A titre d'exemple, nous montrons la variation (*fig.* 2) de l'intensité dans la séquence $+3$ de CN. L'intensité de la première bande a été prise pour unité. On constate la forte influence de la température sur l'aspect de la séquence :

A 1000° la première bande (3,0) est à peine accompagnée par la bande (4,1).

A 6000° c'est la seconde bande qui est la plus intense, les bandes 5,2 et 6,3 sont bien visibles.

Les phénomènes se passent de façon analogue pour les autres bandes. La détermination de la température se fera par exemple par la mesure des rapports tels que

$$\frac{3.0}{4.1}, \quad \frac{3.0}{5.1}, \quad \ldots.$$

Résultats expérimentaux. — L'expérience montre bien une variation semblable à celle de la théorie. L'accord numérique est acceptable pour les bandes de Swan et fournit des températures de

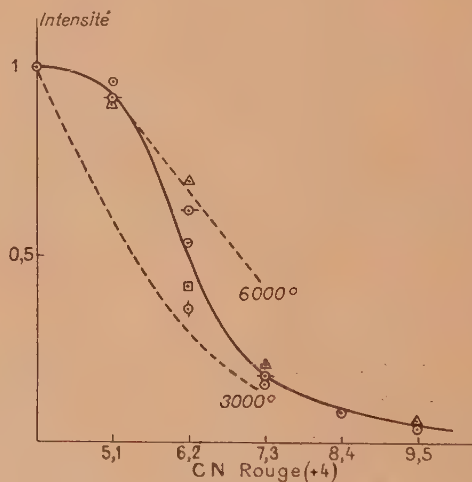


Fig. 3.

l'ordre de 2000°. L'accord est bien moins bon pour les bandes rouges de CN et malgré la similitude de l'allure des courbes la détermination des températures n'est pas possible (*fig.* 3).

Nous avons essayé de changer les constantes mal connues dans le calcul des probabilités de transition sans arriver à un accord meilleur (notamment la variation Δr de la distance des noyaux dans la transition).

Pour éliminer les peuplements des niveaux origines et pour comparer la théorie et l'expérience, nous avons fait les rapports des intensités des diverses bandes ayant même niveau origine. Ces rapports sont égaux aux rapports des probabilités de transition et indépendants de T.

Le désaccord entre l'expérience et la théorie est formel. Ainsi CN :

	Théorie.	Expérience.
$\frac{4.1}{5.1}$	6	0,5
$\frac{5.2}{6.2}$	4	0,4
$\frac{6.3}{7.3}$	2,7	0,3

En gros, la séquence 4 est dix fois plus intense que ne le veut la théorie. Ce phénomène doit être expliqué. Nous devons le mettre en relation avec les recherches de Swings sur l'opacité des atmosphères stellaires bien qu'une si forte variation dans un domaine de longueurs d'onde restreint soit très surprenant.

Naturellement l'intégration des absorptions pour des longs parcours n'est pas simple et le calcul doit être fait avec beaucoup d'attention (courbe de croissance).

Nous continuons ces travaux : nous avons surtout besoin de comparer les résultats de la théorie avec des spectres de laboratoire. Des essais dans ce sens sont en cours.

Isotopes. — La structure des bandes de CN s'est montrée dès le début très complexe. A cause de la petite dispersion possible les diverses branches donnent des maxima très rapprochés et souvent non séparés (*fig.* 1 *bis*). L'étude de spectres à très petite dispersion (130 Å au millimètre) nous a permis de montrer les bandes de vibration dues à la molécule isotopique $C_{13}N_{14}$ à côté de la molécule $C_{12}N_{14}$. Ce résultat est surprenant car les bandes isotopiques sont très intenses et permettent de calculer un pourcentage de 30 pour 100 de C_{13} dans le mélange, alors que le carbone terrestre ne contient que 0,7 pour 100. Ces résultats nouveaux pour les bandes de CN étaient connus pour le spectre de Swan (recherches de Shajn). Il était intéressant car les résultats de l'auteur russe ont été attaqués par des considérations théoriques qui ne s'appliquent pas à la molécule CN. (Différence de mécanisme d'absorption pour des molécules $C_{12}C_{12}$ et $C_{12}C_{13}$.)

Nous avons mis en service un nouveau spectrographe pour confirmer ces résultats. La structure des bandes s'est avérée bien plus complexe, mais les atomes C_{12} C_{13} N_{14} N_{15} permettent d'expliquer complètement tous les accidents sûrs observés.

Nous étayons cette identification par l'accord numérique entre les déplacements isotopiques $\Delta\nu$ observés et ceux calculés.

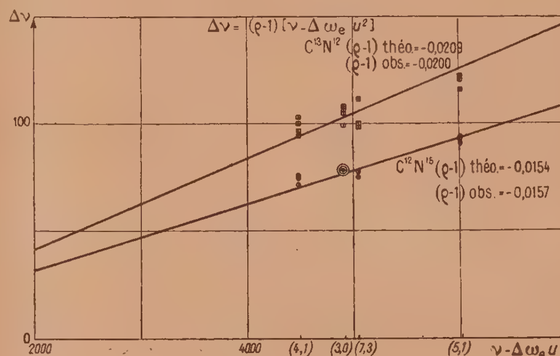


Fig. 4.

Sur la figure 4 nous avons porté les divers $\Delta\nu$ observés en fonction de la distance de la bande de vibration à l'origine du système (à une petite correction près). Les droites sont les droites théoriques. Les points expérimentaux se placent bien sur elles.

Les coefficients angulaires $\rho - 1$ se calculent facilement à l'aide des masses réduites des molécules, en effet $\rho = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}$; μ_1 et μ_2 sont les masses moléculaires réduites des deux molécules.

Les abondances des isotopes sont surprenantes :

C_{12}......	65 %	N_{14}......	75 %
C_{13}......	35	N_{15}......	25

Là aussi une discussion très serrée de l'absorption subie par un rayon lumineux qui traverse une grande épaisseur de molécules absorbantes est nécessaire. Des considérations assez simples que nous n'avons pas le temps d'exposer ici indiquent que les rapports mesurés sont bien les rapports des abondances.

Conclusion. — Des mesures de laboratoires et une théorie précise de l'absorption dans les atmosphères des étoiles carbonées sont nécessaires pour interpréter les résultats surprenants des mesures.

SPECTRE D'ABSORPTION ULTRAVIOLET DU GAZ CHLORHYDRIQUE ET COURBE D'ÉNERGIE POTENTIELLE DE L'ÉTAT EXCITÉ DE LA MOLÉCULE ClH [1]

Par M. B. VODAR.

Sommaire. — Étude expérimentale et théorique de la variation, dans l'ultraviolet (ν allant de 44 000 à 47 000 cm^{-1}) du coefficient d'extinction moléculaire ε en fonction du nombre d'onde ν dans Cl H pur gazeux. L'absorption spécifique ne dépend ni de la pression (ce qui montre qu'il n'y a pas association), ni de la température entre — 90 et + 20° C : le niveau vibratoire fondamental est donc seul excité. La courbe de log ε en fonction de ν est une droite. Calcul, à partir des résultats expérimentaux, de la courbe d'énergie potentielle de l'état excité de Cl H. Il faudrait, pour arriver à des résultats plus complets, connaître plus exactement le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de Schumann.

En vue de l'étude du spectre ultraviolet du gaz chlorhydrique liquide nous avons besoin de connaître l'absorption et les courbes d'énergie potentielle de la molécule Cl H à l'état gazeux. Les données existantes [1], [2], [3] étant peu sûres, nous avons dû reprendre la détermination expérimentale du spectre d'absorption de ce gaz. A l'époque où a été fait ce travail (1939) nous ne disposions pas d'un appareil pour la région de Schumann, aussi nos mesures ne portent-elles que sur la région 2080-2300 Å [2].

Nous disposions de trois cuves en pyrex avec des fenêtres en quartz cristallin collées à la paraffine; elles étaient mises en série et permettaient ainsi de réaliser une épaisseur maximum de 572 cm et une épaisseur minimum de 70 cm. La pression variait entre 100 mm de Hg et la pression normale. L'une des cuves, de 250 cm de long, pouvait être entièrement refroidie à la température de la glace carbonique. Le gaz chlorhydrique était purifié par plusieurs distillations très lentes dans le vide; il était préparé par l'action de l'acide sulfurique sur une solution concentrée de Cl H, et desséché par SO H_2 et Ca Cl_2.

En accord avec les expérimentateurs précédents nous avons trouvé que le spectre d'absorption de Cl H est purement continu dans la région considérée; nous en avons déterminé les coefficients d'extinction par les procédés classiques de la spectrophotométrie photographique. Le maximum de la bande était hors de notre portée; aussi avons-nous admis provisoirement la valeur de Leifson [2] 51 280 cm^{-1} comme nombre d'onde de ce maximum.

[1] Communication présentée au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

[2] Actuellement un tel dispositif est en notre possession et nous sommes en train d'étendre nos mesures à la région 1400-2000 Å.

I. Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° L'absorption spécifique (c'est-à-dire l'absorption rapportée à une masse de matière donnée, par exemple le coefficient d'extinction moléculaire) ne dépend pas de la pression ni à la température ordinaire, ni à — 90° C. Ce résultat montre qu'il n'y a pas association à l'état gazeux.

2° L'absorption spécifique ne dépend pas de la température entre + 20° C et — 90° C. Ce résultat montre qu'il n'y a pas d'association notable dans les conditions ci-dessus et, en outre, que le niveau vibratoire fondamental de Cl H est seul excité à la température ordinaire. Il est en accord avec le calcul qui montre qu'à la température T le nombre N_1 de molécules à l'état v_1 est

$$\frac{N_1}{N} = e^{-\frac{\Theta}{T}},$$

où N est le nombre total de molécules et Θ la température caractéristique, ici égale à 5100° K. Pour $T = 300°$ K, on trouve

$$\frac{N_1}{N} = \frac{1}{2} 10^{-[illegible]}.$$

c'est-à-dire une quantité tout à fait négligeable. Ainsi l'absorption observée correspond au spectre électronique de la molécule isolée prise dans son état vibratoire fondamental.

3° En fonction de ν la courbe de log ε (ε étant le coefficient d'extinction moléculaire) est sensiblement une droite (*fig.* 1); pour $\nu = 2080$ Å on trouve $\varepsilon = 1{,}09$ (unités par centimètre, et logarithmes décimaux) et pour $\nu = 2300$ Å, on a $\varepsilon = 0{,}00643$.

II. A l'aide des résultats précédents nous avons déterminé l'allure de la courbe d'énergie potentielle de l'état excité de Cl H. Voulant parvenir à des résultats numériques suffisamment précis, nous avons adopté la marche suivante :

a. Nous avons calculé numériquement les fonctions d'onde ψ'' de l'état fondamental dans le cas d'une courbe d'énergie potentielle, soit du type Morse, soit du type Kratzer, c'est-à-dire

$$V''(\rho) = \frac{-a}{\rho} + \frac{b}{\rho^2}.$$

Nous avons constaté que pour des régions pas trop éloignées du maximum l'écart entre les deux ψ'' n'est pas très grand (de l'ordre de 10 pour 100 pour $r - r_e = 0{,}25$ Å). Pour la commodité des calculs nous n'avons donc considéré dans la suite qu'une fonction d'onde du type Kratzer. D'autre part, la courbe d'énergie potentielle de l'état excité étant répulsive, nous avons écrit son équation [*cf.* (5)] sous la forme $V' = q + \frac{p}{\rho^2}$ avec $\rho = r - r_0$, r étant l'écartement des noyaux et r_0, p et q des constantes arbitraires, r_0 coïncidant avec la constante correspondante de la courbe Kratzer de V''.

b. Pour calculer les paramètres p et q qui déterminent V' nous avons d'abord appliqué la méthode de la réflexion de Condon [4] résumée dans la relation

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = \text{const.} \times \psi''^2 \tag{1}$$

avec

$$\psi'' = \text{const.} \times \rho^m e^{-l\rho}, \quad \text{où} \quad m = 115{,}5, \quad l = 100.$$

La comparaison des ε théoriques aux ε expérimentaux permet la détermination de p et q quand on connaît la position du maximum d'absorption, pour laquelle nous avons adopté la valeur ci-dessus de 51 280 cm⁻¹. Cette comparaison se fait en écrivant que les deux courbes passent par un même point et ont même tangente en ce point ($\nu = 45\,500$ cm^{-1}). On obtient ainsi

$$q - \omega_0 = 28\,480 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad p = 30\,232$$

(ρ en Å, V' en cm^{-1}).

ω_0 étant le nombre d'onde du niveau fondamental de vibration.

c. Pour déterminer plus exactement V' nous avons calculé la matrice de passage $D_{\alpha''\alpha'}$ par intégration complète en supposant constante la partie électronique de cette matrice (*cf.* [5]). Tous calculs faits, on trouve la relation suivante entre le coefficient d'extinction ε et le nombre d'onde ν

$$\log\varepsilon = \frac{1}{2}\log\nu + \frac{\omega}{2}\log x - 116{,}5\log(1 + x) + \log\mathcal{F}. \tag{2}$$

Les fonctions x et ω sont des quantités qui font intervenir les paramètres p et q de la courbe d'énergie potentielle V', soit

$$\omega^2 = k^2 p + \frac{1}{4} \quad \text{et} \quad x = \frac{k^2}{l^2}[\nu - (q - \omega_0)],$$

$$\text{où} \quad k^2 = \frac{8\pi^2\mu}{h^2}$$

(μ étant la masse réduite et h la constante de Planck); l est la constante figurant dans ψ'' [*voir* formule (1)] et ω_0 le nombre d'onde du niveau fondamental de vibration.

La fonction $\mathcal{F}$ est une série hypergéométrique

$$\mathcal{F}\left[\frac{\omega - \mu + 1}{2}, \frac{\omega - \mu + 2}{2}, \omega + 1; -x\right],$$

où μ est une constante égale à 117.

Nous avons ensuite déterminé les meilleures valeurs de ω (c'est-à-dire de p) et de q en écrivant comme précédemment que les courbes théoriques et expérimentales de $\varepsilon = \varphi(\nu)$ coïncident pour $\nu = 45\,697$ cm^{-1} et ont même tangente en ce point. Cette détermination se fait par approximations successives en mettant à profit le fait que $\mathcal{F}$ varie assez peu avec x. On trouve $\omega = 39$ (alors que la méthode de la réflexion donnait $\omega = 42$) et $q - \omega_0 = 32\,560$ cm^{-1} (au lieu de 28 480 cm^{-1}). La courbe d'énergie potentielle est donc un peu différente de celle à laquelle conduit la méthode de la réflexion; sa pente est de 5 pour 100 plus faible et elle est décalée vers le haut de 4080 cm^{-1}.

III. Les résultats ci-dessus permettent une comparaison des courbes $\varepsilon = \varphi(\nu)$ théorique et expérimentale. En vertu de la détermination même

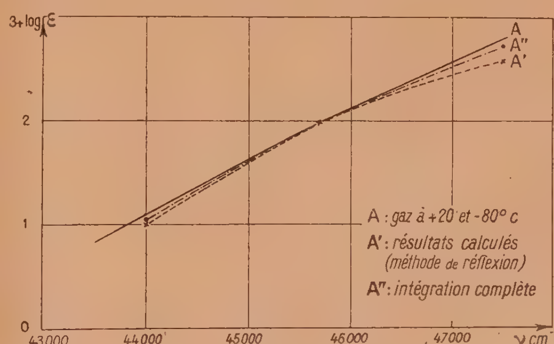


Fig. 1.

des paramètres de la courbe d'énergie potentielle V' il y a coïncidence entre les courbes théoriques et expérimentale pour $\nu = 45\,500$ cm^{-1} [formule (1)] ou $\nu = 45\,697$ cm^{-1} [formule (2)]; nous avons en outre calculé ε pour $\nu = 43\,975$ cm^{-1} et $\nu = 47\,418$ cm^{-1} suivant chacune des formules (1)

et (2); les résultats sont représentés figure 1. On constate que : 1° la méthode de la réflexion donne un résultat moins bon que l'intégration complète; 2° l'intégration complète conduit à une courbe qui ne s'écarte pas de plus de 15 pour 100 de la courbe expérimentale, précision qui peut être considérée comme suffisante étant donné que dans le domaine étudié ε varie en valeur relative de 1 à environ 50.

Des calculs qui précèdent on pourra tirer des résultats plus complets quand on connaîtra plus exactement le spectre d'absorption de ClH dans l'ultraviolet de Schumann; ils montrent toutefois que même une courbe d'absorption incomplète peut conduire à des interprétations théoriques à condition d'effectuer les calculs avec une précision suffisante.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] A. Cohen et K. Stuckardt, *Z. phys. Chem.*, 1916, **91**, p. 722.
[2] S. Leifson, *Astrophys. J.*, 1926, **63**, p. 73.
[3] H. Trivedi, *Proc. Nat. Acad. India*, 1936, **6**, p. 18.
[4] E. U. Condon, *Phys. Rev.*, 1928, **32**, p. 88.
[5] G. E. Gibson, O. K. Rice et N. S. Bayliss, *Phys. Rev.*, 1933, **44**, p. 193.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. SÉRIE VIII, TOME IX, MAI 1948.

ÉTUDE PHOTOMÉTRIQUE DE LA BANDE $\lambda = 4280$ Å DE CuH A HAUTE TEMPÉRATURE (1)

Par J. ROIG et Van der LINDEN.
Institut de physique de Lille.

Sommaire. — Mesures précises (à 1 ou 2 pour 100 près) de l'intensité des raies de la bande 4280 Å de Cu H (bande $^1\Sigma - {}^1\Sigma^*$ (0 — 0) par photométrie photographique, en employant des sources à température élevée (chalumeau air-hydrogène, 2300° et oxhydrique, 2800° C). La technique expérimentale est soigneusement décrite et discutée. Les résultats obtenus correspondent aux raies des branches *P* et *R* de la bande 4280, et ont en outre permis d'identifier une bande plus faible $^1\Sigma - {}^1\Sigma^*$ (1 — 1). Les premières raies *P* sont anormalement faibles, ce qui pourrait s'expliquer par un début de dissociation, mais pas par autoabsorption ou renversement, ni par un empiétement des raies. Les raies *R* ont des intensités 1,35 fois plus faibles que celles correspondant à la règle de Honl et London, pour la source la plus poussée.

Nous allons considérer une molécule sur la structure de laquelle il n'y a pas beaucoup d'hypothèses à faire puisqu'elle ne comporte que deux atomes. Mais je désire en parler pour montrer l'importance de mesures photométriques précises. Généralement la position des raies est déterminée avec une excellente précision, mais les mesures d'intensité manquent ou donnent simplement un ordre de grandeur. Or il y a intérêt très souvent à pousser au maximum la précision de ces mesures d'intensité et l'on peut atteindre 1 à 2 pour 100 par la photométrie photographique.

La molécule Cu H et ses bandes d'émission dans le spectre visible ont été étudiées vers 1938 par H. Schüler et ses élèves (2).

La bande 4280 Å de CuH est une bande $^1\Sigma - {}^1\Sigma^*$ (0-0). Des mesures sur la distribution lumineuse de l'intensité dans les raies de cette bande ont été faites par Schüler :

a. A basse température : la source est une lampe à cathode creuse refroidie par l'air liquide. La répartition théorique de Boltzmann n'est pas vérifiée

b. Dans l'arc intermittent entre électrodes de cuivre dans une atmosphère d'hydrogène. D'après les résultats publiés on peut évaluer la température de cette source à 750° C. On trouve la répartition théorique de l'intensité.

Nous avons repris ces mesures pour des sources à plus haute température : chalumeau air-hydrogène à 2250° C; chalumeau oxygène-hydrogène à 2800° C. Nous avons renoncé à l'alimentation au gaz d'éclairage qui donne une forte bande de l'oxyde de carbone au voisinage de la bande étudiée.

Nous pensions surtout utiliser ces mesures pour contrôler la méthode photométrique; mais pour les deux sources nous avons trouvé des écarts importants à la distribution théorique.

Les chalumeaux employés ont un fonctionnement

(1) Communication présentée au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

(2) Schuler et Gollnow, *Z. für Physik*, 1938, **108**, p. 714. — Schuler-Gollnow-Haber, *Z. für Physik*, 1938, **111**, p. 484.

un peu particulier. Nous avons recherché systématiquement ce que les chimistes s'efforcent toujours d'éviter : le chalumeau brûle en dedans.

Un anneau évidé, placé dans le tube d'arrivée d'hydrogène, au voisinage de l'extrémité chaude, était chargé d'iodure cuivreux en poudre. L'iodure se volatilise et se dissocie dans la flamme; le cuivre libéré et l'hydrogène donnent des molécules Cu H (*fig.* 1).

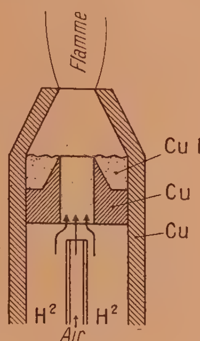


Fig. 1.

Les raies observées s'échelonnent de l'origine 4280 Å jusqu'à *P* 32, 4458 Å, soit sur un intervalle de 200 Å environ. La dispersion est de 20 Å : mm; le spectrographe sépare deux raies distantes de 0,3 Å. Les mesures de Schüler portaient sur un domaine de 40 Å, ce qui ne soulevait aucune difficulté au point de vue photométrique. Mais sur un intervalle de 200 Å nous ignorons si la sensibilité de la plaque est constante et si la diaphragmation du faisceau n'a pas changé. Il nous a donc paru nécessaire de tenir compte des variations possibles; et l'expérience a montré que la correction était importante.

Étude photométrique. — Nous enregistrons sur la plaque photographique des spectres d'étalonnage avec un secteur tournant à 10 plages du type Zeiss. Jones (3) a montré que cet éclairage intermittent donne un étalonnage correct pourvu que le disque tourne à plus de 200 tours : mn, ce qui est facile à réaliser. Le temps de pose pour les spectres d'étalonnage est le même que pour les spectres de bandes. Le secteur tournant est éclairé par une source de lumière blanche. Le mieux serait d'employer un corps noir, pour connaître la répartition spectrale de l'énergie incidente. Nous aurions pu prendre le cratère positif de l'arc au charbon, mais nous n'avions pas le moyen d'en mesurer la température. Nous avons utilisé une lampe à filament de carbone, dont la température mesurée au pyromètre Ribaud était 1605° C. La répartition spectrale de l'énergie est la même que pour le corps noir, à température égale.

Nous avons utilisé des plaques Lumière, bleues, qui étaient d'ailleurs les seules dont nous pouvions disposer à l'époque de ces recherches. Nous avons d'abord établi leurs caractéristiques de noircissement pour diverses longueurs d'onde. Ces courbes sont rectilignes dans un large intervalle correspondant à 70 mm sur le papier enregistreur du microphotomètre Moll; nous avons toujours utilisé des noircissements correspondant à la partie rectiligne des caractéristiques (*fig.* 2). Dans le domaine de 200 Å

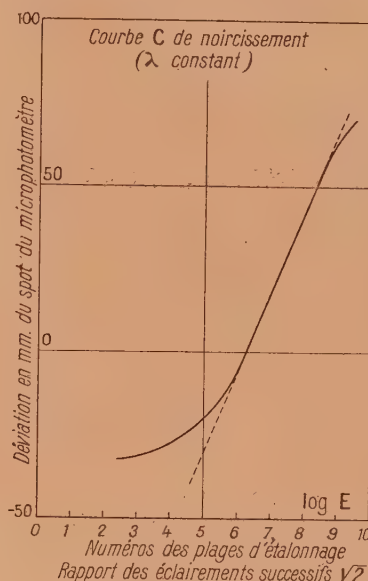


Fig. 2.

étudié, quelle que soit la longueur d'onde, les caractéristiques ont la même forme et sont superposables par une translation parallèle à l'axe des abscisses; sauf toutefois pour la région de sous-exposition où les mesures sont moins précises et que nous n'avons pas utilisée.

Les plages d'étalonnage correspondent à différents points de la hauteur de la fente; il importe que cette fente soit uniformément éclairée. Pour le vérifier, il suffit de faire une pose en enlevant le secteur tournant. En fait, dans nos expériences, nous avions une variation linéaire du logarithme de cet éclairement le long de la fente; la loi était la même quelle que soit la longueur d'onde. Il était facile de faire la correction.

Pour la commodité de l'exposé, je supposerai pour la suite que l'éclairement de la fente est uniforme.

Dans ces conditions, quelle est l'influence de la longueur d'ondes sur l'étalonnage photométrique ? Deux effets sont possibles :

(3) Jones, *Sc. et Ind. Phot.*, 1923.

1° Pour une énergie lumineuse donnée, le noircissement dépend de λ;

2° La pente γ de la courbe de noircissement peut varier avec λ. Nous avons vu que dans le domaine étudié elle est constante.

Il fallait pouvoir comparer les énergies reçues par la fente pour les diverses radiations; pour les longueurs d'onde inférieures à 0,6 μ, la répartition spectrale du corps noir est bien représentée par

$$E_\lambda = k\lambda^{-5} \exp\left(-\frac{k'}{\lambda T}\right) \qquad (k,\ k' = \text{const.}).$$

Nous avons exploré un des spectres d'étalonnage dans toute sa longueur et construit une courbe donnant les déviations du microphotomètre en fonction de E_λ. Sur cette courbe Γ nous indiquons à côté de chaque point la longueur d'onde correspondante. Si l'étalonnage ne dépendait pas de λ, la courbe Γ serait identique à une courbe de noircissement C en lumière monochromatique.

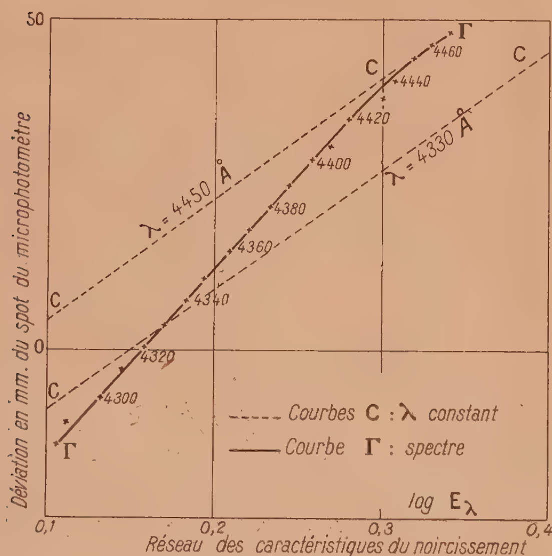


Fig. 3.

En réalité, nous obtenons pour Γ une courbe à peu près rectiligne, mais dont la pente est beaucoup plus forte que pour les courbes C. Pour la même énergie reçue sur la fente d'entrée, le noircissement obtenu varie donc avec la longueur d'onde; il nous importe peu de savoir dans cette étude si cela est dû à la variation de sensibilité de la plaque, de la diaphragmation des faisceaux ou du coefficient de transparence du système optique.

La courbe Γ nous donne ainsi pour chaque longueur d'onde un point de la caractéristique; par chacun de ces points nous menons une droite de pente γ dans le diagramme donnant la déviation du microphotomètre en fonction du logarithme de l'éclairement reçu par la fente.

On obtient ainsi un réseau de caractéristiques qui permet de comparer dans le domaine étudié les intensités de deux radiations quelconques, connaissant les noircissement obtenus, c'est-à-dire les déviations du microphotomètre (*fig.* 3).

On déduit facilement de ce réseau les résultats suivants :

1° La courbe qui donne la déviation obtenue au microphotomètre en fonction de la longueur d'onde, pour une énergie incidente constante;

2° La courbe qui pour une déviation constante au microphotomètre donne en fonction de la longueur d'onde les énergies reçues par la fente du spectrographe. Il faut plus d'énergie pour les courtes longueurs d'onde; dans le domaine spectral étudié la variation est de 30 pour 100.

Ceci montre la nécessité de la correction photométrique.

Nous avons vérifié que pour toutes les plaques d'une même émulsion le réseau des caractéristiques est le même, mise à part, une translation d'ensemble parallèle à l'axe des éclairements. Le réseau peut donc servir pour toute une émulsion; le fait de négliger les translations revient à multiplier toutes les intensités par un même nombre, ce qui ne modifie pas leur rapports.

Études des bandes de CuH. — La bande 4280 possède une branche *P* et une branche *R*. Nous avons d'autre part identifié une bande plus faible $^1\Sigma - {}^1\Sigma^*$ (1 — 1) 4337 Å. Enfin, nos spectres comportent un faible fond continu qui présente une nette augmentation vers 4411 Å. On ne l'observe pas sur les spectres publiés par Schüler, soit que sa source ne le produise pas, soit que son spectrographe soit plus dispersif. Frerichs attribue ce spectre à CuO; il a constaté que son intensité augmente si l'on introduit de l'oxyde de cuivre dans la flamme. Quoi qu'il en soit, nous avons toujours retranché de l'intensité des raies mesurées, l'intensité du fond continu sous-jacent.

La figure 4 reproduit la distribution des intensités dans les bandes; en abscisses sont portées les longueurs d'onde, en ordonnées les intensités des raies. La courbe en cloche tracée en traits pleins représente la branche *P*; la deuxième courbe en pointillé est la branche *R*. En général les points s'alignent sur des courbes régulières; mais neuf raies sont anormales et toutes trop fortes. Or nous avons constaté que ces raies anormales de la bande intense, coïncident à moins de 0,2 Å avec des raies de la bande faible; les raies correspondantes manquent précisément dans la série des raies de la bande faible; par interpolation on peut déterminer l'intensité de ces raies faibles et corriger les raies de la bande

principale; les points reviennent se placer sur la courbe. Une seule anomalie n'a pu être expliquée,

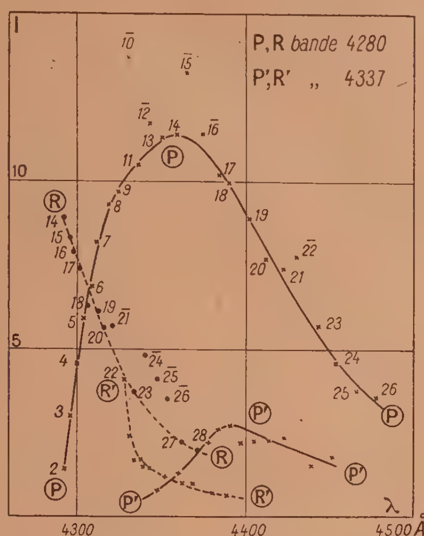


Fig. 4.
Distribution de l'intensité lumineuse dans les bandes.

il s'agit de la raie R 21 4321,8 Å, légèrement trop forte dans tous les les clichés. Le Tableau I indique cette correspondance; les raies P et R appartiennent à la bande intense; P', R' à la bande faible.

TABLEAU I.

	P 10.	P 12.	P 15.	P 16.	P 22.
λ (Å).....	4329,9	4343,1	4365,8	4374,1	4432,1
	R' 5/7.	P' 3.	P' 7.	R' 21.	P' 17.
λ (Å).....	4330,0	4343,3	4365,8	4373,9	4431,8
Δλ (Å)....	+0,1	+0,2	0,0	−0,2	−0,3
	R 21.	R 24.	R 25.	R 26.	
λ (Å).....	4321,8	4440,9	4448,1	4454,3	
	?	R' 14.	R' 16.	R' 18.	
λ (Å).....	?	4440,9	4448,1	4454,4	
Δλ (Å)....	?	0,0	0,0	+0,1	

P, R, bande 4280; P', R', bande 4337.

Nous avons donc tracé la courbe représentant la distribution lumineuse dans la bande; ce tracé a permis d'atténuer les erreurs accidentelles de mesure. C'est maintenant cette courbe que nous allons comparer à la répartition théorique. La branche P correspond à une transition m, $m + 1$, la branche $R : m$, $m - 1$.

La loi de Boltzmann et les règles de Honl et London, donnent alors

$$\log \frac{I_p}{m} = b - \frac{a}{T} m(m-1)$$

$$\log \frac{I_r}{m} = b - \frac{a}{T} m(m+1)$$

(a, b = const., T, température absolue, m entier).

Si nous portons en abscisses les valeurs des produits $m(m-1)$ ou $m(m+1)$ et en ordonnées $\log \frac{I}{m}$, nous devrions obtenir sur le diagramme deux droites confondues.

Schüler trouve effectivement dans ses mesures que les courbes P et R sont confondues. A basse température les intensités des raies correspondant aux plus faibles valeurs de m, c'est-à-dire près de l'origine, sont trop fortes.

Avec la source utilisée la durée de vie de la molécule est beaucoup plus courte que l'intervalle de deux chocs. Le professeur Schüler a été amené à conclure qu'il observe non la distribution des niveaux de rotation donnée par l'équilibre thermique, mais celle qui existe au moment de la formation de la molécule.

Dans l'arc électrique intermittent, Schüler a vérifié les lois théoriques; d'après la répartition des intensités, on peut calculer la température

$$a = \frac{h^2}{8\pi^2 I k T}.$$

On trouve environ 750° C.

Dans le chalumeau air-hydrogène la courbe P n'est rectiligne qu'au delà de P 8; les premières raies P sont d'autant plus faibles que l'on est plus près de l'origine et la raie P 1 n'a pu être mesurée.

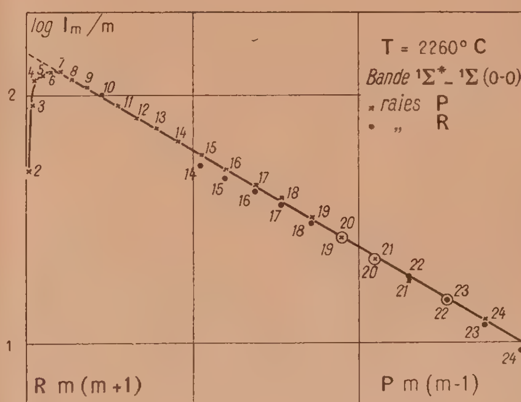


Fig. 5.

La partie rectiligne donne une température de 2260°C. Ribaud [4] indique que la température de ce chalumeau est comprise entre 1800 et 2300° C, nous sommes bien dans la marge indiquée, car notre source était très poussée. La courbe R et la courbe P coïncident (*fig.* 5).

Nous avons ensuite utilisé le *chalumeau oxygène-hydrogène*; nous avons fait deux séries de mesures complètes sur cette source; et il a été réconfortant de voir que les courbes obtenues sont superposables;

(4) RIBAUD, Mesure des températures (Armand Colin).

ce qui démontre la valeur des méthodes photométriques utilisées. Les anomalies constatée pour la loi de Boltzmann s'aggravent. La courbe P n'est

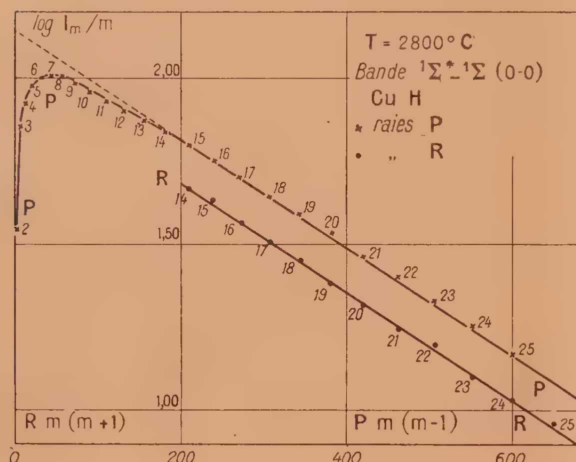


Fig. 6.

une droite qu'au delà de P 13. De plus la branche R est au-dessous de la branche P; il faudrait multiplier toutes les intensités R par le facteur 1,35 pour vérifier la règle de Honl et London; l'écart est absolument en dehors des erreurs de mesures photométriques. Les parties rectilignes de R et P sont parallèles et donnent une température de 2800° C pour une première série de mesures et 2770° C pour la deuxième. Ribaud indique pour ce chalumeau 2750° C (*fig.* 6).

Conclusions. — Les premières raies P correspondent aux états moléculaires dont l'énergie de formation est la plus grande; aux températures élevées que nous avons étudiées, il se peut que se manifeste la dissociation de la molécule, qui affecterait d'abord les molécules ayant la plus grande énergie de formation. De même l'émission d'une raie P faisant passer le quantum de rotation de m à $m + 1$, c'est-à-dire donnant une molécule d'énergie de formation moins grande, serait favorisée par rapport à l'émission d'une raie R pour laquelle la transition se fait de m à $m - 1$.

La disparition des premières raies P ne peut être attribuée à un phénomène d'auto-absorption ou de renversement par une couche plus froide; car les raies les plus intenses, au voisinage de P 10 à P 12 ont une intensité normale.

Lochte-Holtgreven et Maecker [5] ont montré, en discutant un tel effet sur une bande de CN, que les raies telles que P 1 et P 2 ne seraient pas affectées par l'absorption ou le renversement.

On ne peut non plus penser qu'au voisinage de l'origine de la bande les raies disparaissent par empiètement mutuel, car leur écart est de l'ordre de 3 Å et le pouvoir séparateur de 0,3 Å.

[5] Lochte, Holtgreven et Maecker, *Z. für Phys.*, 1937, **105**, p. 1.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. SÉRIE VIII, TOME IX, MAI 1948.

QUELQUES ÉTUDES INFRAROUGES [1]

Par H. W. THOMPSON.
(Oxford.)

Sommaire. — Bref rapport relatif aux recherches faites sur les spectres infrarouge et Raman au Laboratoire d'Oxford : Étude des spectres d'un grand nombre de carbures d'hydrogène, des dérivés de la cellulose, des résines et des substances d'intérêt biologique : pénicilline, protéines, amides, substances carcinogènes. Détermination des fréquences de vibration de substances contenant la liaison C—F. Étude des variations d'intensité et des déplacements par substitution de la bande 671 cm⁻¹ du benzène. Comparaison des spectres d'une même substance prise dans les différents états. Études en lumière infrarouge polarisée.

Je vais vous faire un rapport assez bref au sujet des recherches que nous avons faites à Oxford pendant les dernières années sur les spectres infrarouges.

Pendant la guerre il était nécessaire pour nous d'approfondir les questions relatives à l'analyse des mélanges des hydrocarbures, et de plusieurs autres types de substances chimiques. Pour ces études nous avons construit des spectromètres enregistreurs de grande vitesse et de grande dispersion,

[1] Communication présentée au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

uî utilisaient des récepteurs sensibles divers, tels a pile thermoélectrique de Schwarz, les bolomètres t des récepteurs spéciaux comme par exemple elui au sulfure de plomb.

Comme résultat nous pouvons maintenant mesurer, vec un spectromètre à un seul rayon et un prisme e quartz, de sel gemme, ou de bromure de potassium, a courbe de l'absorption entre 1-25 μ en 30 minutes nviron. Malheureusement la courbe ainsi obtenue 'est pas entièrement satisfaisante parce que les ourcentages de l'absorption ne se montrent pas irectement, et doivent être calculés sur la courbe lle-même. D'ailleurs, la présence de l'eau ou d'autres az de l'atmosphère rendent très difficiles à déchiffrer s bandes d'absorption dans certaines régions.

Pour ces raisons nous avons construit un spectro-iètre à deux faisceaux. Dans cet appareil deux aisceaux issus de la même source, traversent le ıême système dispersif pour tomber sur deux piles ıermoélectriques. On met la substance à examiner ır l'un des faisceaux. La proportion des deux ensions (ou courants) ainsi produites est mesurée ar un potentiomètre enregistreur de grande vitesse. ans ce cas, la vapeur présente dans l'atmosphère invalidera pas les résultats puisque la même quan-tité est présente dans chaque faisceau. Ce spectro-iètre, qui utilise pour le domaine 5-9 μ un prisme e fluorine, a été très utile pour l'étude des spectres es substances contenant les groupes N—H, O—H, =O, et qui ont des bandes importantes dans cette égion.

Nous sommes en ce moment en train de construire n nouvel appareil qui sera, nous l'espérons, ıpérieur au précédent. Ici on fait passer le même isceau alternativement par des cellules vides et eines et le récepteur est un bolomètre. Le courant ı bolomètre est employé pour obtenir une courbe recte du pourcentage de l'absorption pour les fférentes longueurs d'onde.

Nous avons aussi construit un spectromètre avec ıregistrement oscillographique, où nous avons tilisé un bolomètre « thermistor » avec une vitesse : 5.10^{-3} s, et nous pouvons enregistrer une assez rge étendue du spectre en 10-15 s. Ainsi nous ons pu suivre des transitions physiques ou des actions chimiques, en observant les bandes infra-uges de l'absorption ou de l'émission.

Quant au travail analytique des substances ıimiques, nous en avons étudié plusieurs. Par emple, nous avons analysé des mélanges d'hydro-rbures, des isomères tels que les dérivés ortho, éta, para du benzène [1]. Un cas spécialement téressant fut le mélange de quatre stéréoisomères ı nouvel insecticide « gammexane » $C_6H_6Cl_6$ [2], ı'on peut analyser rapidement au moyen des fférences des longueurs d'onde des bandes infra-uges des isomères.

Les autres recherches importantes visaient la découverte des fréquences caractéristiques de grou-pements atomiques spécifiques qu'on pouvait employer pour la prédiction structurelle avec les molécules complexes comme les polymères, le caoutchouc ou dans la chimie synthétique orga-nique. Dans ce but nous avons mesuré les spectres de plusieurs séries de molécules, et nous avons découvert des fréquences utiles à l'identification des groupes [3]. Par exemple, dans les hydrocarbures, les groupes suivants ont des bandes dans les positions déterminées :

	cm^{-1}
$—CH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2—$	725
CH_3	1375
$C(CH_3)_2$	1360, 1380
$C(CH_3)_3$	1205, 1250
—C—C—C—C— (avec C sous le 2ᵉ et le 3ᵉ C)	1125
$—CH{=}CH_2$	909, 990
$—CH{=}CH—$	965
$>C{=}CH_2$	890
$>C{=}CH—$	810-840

Quand on ajoute ces groupes aux groupes polaires d'autres molécules, on trouve un léger déplacement des fréquences, dont nous commencons à comprendre l'explication.

Les hydrocarbures aromatiques ont aussi des fréquences caractéristiques. En outre, quand on attache les groupes au noyau du benzène il y a certaines fréquences de la première importance qui résultent de la position des substituants dans le noyau et non pas de la nature chimique de ces substituants. Ainsi nous pouvons caractériser les ortho, méta, para isomères, ou les dérivés du benzène-1.2.3, 1.2.4 ou 1.3.5. Nous connaissons aussi les fréquences caractéristiques d'autres groupes comme (CH_3 CO).

Nous avons étudié plusieurs molécules complexes et les polymères de cette façon [4]. Ainsi, quand le 1.3-butadiène se condense pour former un caout-chouc, nous pouvons obtenir ou une condensation 1.4 ou 1.2, et la proportion de chaque type de la conden-sation peut être déterminée. Des études intéressantes ont été faites sur les dérivés de la cellulose, des résines, etc. Dans quelques-unes de ces substances un examen des liaisons hydrogènes au moyen des bandes situées près de 3 μ a révélé des relations très intéressantes [5].

Nous avons aussi appliqué ce travail diagnostic à des substances d'importance biologique, comme la pénicilline, les amides [6] et les protéines, et les substances carcinogènes. Je ne peux pas les décrire ici en détail.

En ce moment nous continuons à travailler sur

plusieurs autres questions que je veux brièvement énumérer.

1. Nous avons commencé une étude sur la question de l'attribution à certaines molécules des fréquences de vibration caractéristiques, en mesurant leurs spectres infrarouges et Raman, et en examinant les contours des bandes infrarouges. Pour ce travail nous employons un spectromètre à grand réseau. Nous avons récemment mesuré les spectres d'un groupe de substances contenant du fluor, par exemple $C\,Cl_3\,F$, $C\,Cl_2\,F_2$, $C\,Cl\,F_3$ et de plusieurs fluorures de carbures. Dans certains de ces cas nous avons pu faire une attribution complète des fréquences d'oscillation et établir la corrélation entre les spectres et la structure. Les substances contenant la liaison C—F donnent des résultats remarquables. Une autre série de substances que nous avons aussi étudiées dans cette connexion est

CH_2—CH_2 >O CH_2—CH_2 >S CH_2—CH_2 >NH

Nous avons fait aussi une analyse complète du spectre de l'acétone. Dans plusieurs de ces cas nous avons calculé les constantes de rappel et les constantes moléculaires thermodynamiques.

2. Une autre question que nous étudions est celle des intensités de certaines bandes. On sait bien qu'il y a une intense vibration du benzène à 671 cm^{-1}, de laquelle la forme est indiquée

Avec un substituant attaché au noyau, cette fréquence de vibration se déplace vers environ 730 cm^{-1}. Avec deux substituants, la fréquence de la même vibration de déformation dépend de la position des groupes, ortho, méta ou para (750, 780, 810). Avec M. Bell et Mlle Vago nous avons calculé et expliqué ces déplacements et aussi les fréquences des benzènes avec trois groupes 1.2.3, 1.2.4 et 1.3.5. Nous avons calculé les amplitudes relatives des atomes pendant les vibrations, ainsi que les changements du dipôle moléculaire qui s'ensuivent. Alors, nous avons comparé les intensités calculées et mesurées. Les résultats sont bien intéressants. Un point de grande importance est qu'on trouve qu'il est nécessaire que dans le dipôle de la liaison C—H l'atome d'hydrogène doit être positif [7].

3. Un autre problème assez important est la question des différences entre les spectres d'une substance dans les états liquide, solide ou gazeux, dont nous avons déjà plusieurs exemples. Les différences qu'on trouve entre les états différents ne se confinent pas aux substances polaires, car nous avons trouvé des différences bien marquées avec les hydrocarbures. Ainsi nous espérons trouver quelque information sur les forces intramoléculaires.

4. Récemment nous avons découvert un effet très important avec les rayons infrarouges polarisés [8]. La polarisation est obtenue par réflexion sur des miroirs de sélénium et nous avons fait des mesures entre 1-14μ. Quand on étudie ainsi des substances cristallines et orientées ou des polymères à chaînes longues, on trouve que le spectre change suivant l'orientation du vecteur lumineux par rapport à la substance. Cet effet est très accentué avec plusieurs solides simples tels que le dibenzyle, le benzyle, le diphényle acétylène, mais particulièrement intéressant avec les amides. En ce cas, on suppose que les molécules s'attachent par les liaisons hydrogène de la forme

```
—C—N—
 ‖  |
 O  H
 ⋮  ⋮
 H  O
 |  ‖
—N—C—
```

On trouve en effet que les bandes des fréquences de valence des groupes C=O et N—H d'environ 1655 et 3250 cm^{-1} sont assez faible quand la bande de la fréquence de déformation du groupe N—H a 1545 cm^{-1} est forte. Nous disposons là d'une belle nouvelle méthode pour l'examen des protéines.

5. Un autre problème dont nous avons engagé l'étude concerne l'influence sur la fréquence du groupe C=O des autres groupes que l'on y attache. La fréquence de ce groupe possède des valeurs entre 1800-1600 cm^{-1} suivant que l'on attache des groupes différents. Nous avons maintenant beaucoup de résultats qui nous permettent d'utiliser ces corrélations pour le diagnostic et nous avons comparé les fréquences particulières avec la structure électronique de la liaison.

Il est impossible pour moi en cette occasion de parler de tous les autres problèmes que nous poursuivons, mais j'espère que ces quelques remarques vous donneront une idée générale de ce que nous essayons de faire. Vous pouvez peut-être voir qu'on peut nous appeler les Lecomtes anglais.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] WHIFFEN et THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 268.
[2] WHIFFEN, TORKINGTON et THOMPSON, *Trans. Far. Soc.*, **41**, p. 206. — THOMPSON, *The Analyst.*, 1945, **70**, p. 448 — WHIFFEN et THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1947.
[3] TORKINGTON et THOMPSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, p. 3, 21; *Trans. Far. Soc.*, 1945, **41**, p. 246; *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 640. — THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 289; 1944, p. 1833.
[4] THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 289.
[5] RICHARDS et THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1248.
[6] RICHARDS et THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1260.
[7] BELL, THOMPSON et VAGO, *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **192** A, p. 498.
[8] MANN et THOMPSON, *Nature*, 1947, **160**, p. 17; *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **192** A, p. 489.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. SÉRIE VIII, TOME IX, MAI 1948.

DÉTERMINATION D'INDICES DE RÉFRACTION DE SOLIDES ET DE LIQUIDES DANS L'INFRAROUGE AU MOYEN D'UNE MÉTHODE DE RÉFLEXION TOTALE (1)

Par Mme J. VINCENT-GEISSE.
Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne.

Sommaire. — Principe de la méthode, déjà utilisée par Seegert dans le cas des liquides. Application à la mesure des indices principaux, relatifs à l'infrarouge jusqu'à 2,5 μ, d'un échantillon de mica.

Nous avons mesuré les indices de réfraction de différents corps dans l'infrarouge au moyen d'une méthode de réflexion totale déjà utilisée par Seegert dans le cas des liquides (*Thèse*, Berlin, 1908).

Principe. — Entre deux prismes rectangles identiques d'indice N accolés par leurs hypoténuses (*fig.* 1) est placée une mince lame de mica

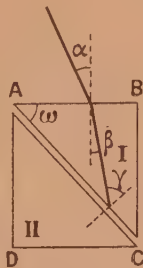


Fig. 1.

en forme de V qui permet de recevoir le liquide étudié d'indice n. Soient α l'angle d'incidence sur la face AB du prisme 1, β l'angle de réfraction, γ l'angle d'incidence sur la face AC. Il y a réflexion totale à partir de l'angle γ tel que $\sin\gamma = \frac{n}{N}$, $\sin\alpha = N$, $\sin\beta$ et $\gamma = \beta + \omega$. Si α, ω et N sont connus on en déduit n.

(1) Communication présentée au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

Pour mesurer l'angle α correspondant à la réflexion totale on place le système des deux prismes dans un faisceau parallèle de radiations monochromatiques. On les fait tourner et l'on établit la courbe donnant l'intensité transmise en fonction de l'angle d'incidence.

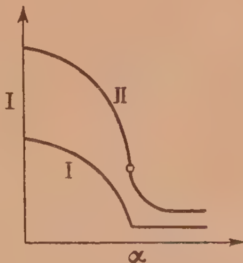


Fig. 2.

Pour un liquide non absorbant, on obtiendrait la courbe théorique I (*fig.* 2) avec un point anguleux au début de la réflexion totale, on aboutit en réalité à la courbe II avec un point d'inflexion. Des travaux récents (Arzeliès, *Thèse*, Paris, 1945) ont montré qu'au point d'inflexion on avait sans erreur appréciable $\sin\gamma = \frac{\nu}{N}$, ν étant la partie réelle de l'indice imaginaire n, à condition que l'indice d'extinction n'ait pas une trop grande valeur.

Nous avons appliqué cette méthode en utilisant

des prismes de verre. Elle nous a permis de mesurer, entre le visible et 2,7 μ les indices de nombreux liquides, très absorbants dans cette région et également les indices de solides isotropes et anisotropes.

Résultats. — 1° *Cas de liquides.* — Nous avons appliqué cette méthode à de nombreux liquides, la comparant à celle du prisme creux utilisé également. Mais elle est surtout intéressante dans le cas où celle du prisme creux ne s'applique plus à cause de la forte absorption du liquide dans la région.

Nous prendrons comme exemples l'eau et les premiers alcools saturé aliphatiques à chaîne droite, qui possèdent tous vers 3 μ une bande d'absorption due au groupement OH.

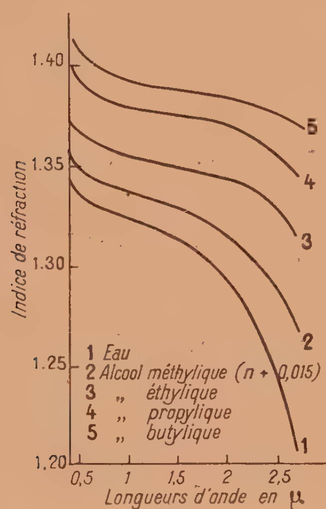


Fig. 3.

Sur toutes ces courbes (*fig.* 3), aux environs de 1 μ, la concavité change de sens, ce qui indique le début d'une dispersion anormale qui, très importante pour l'eau décroît quand on passe aux alcools et d'un alcool au suivant.

Peut-être est-ce parce que le groupement OH auquel est dû la bande est seul à jouer un rôle dans l'indice de l'eau, alors que, dans les alcools, le reste de la molécule donne une dispersion normale vers 3 μ.

2° *Cas de solides.* — On met le solide taillé en lamelles minces à la place du liquide, en assurant le contact optique au moyen d'un liquide d'indice élevé.

Nous avons mesuré, par exemple de cette manière, les indices principaux d'un échantillon de mica. La courbe II, donnant l'intensité transmise en fonction de l'angle d'incidence, présente alors deux points d'inflexion. Sous chaque longueur d'onde, on effectue deux déterminations, l'une avec une orientation déterminée des lignes neutres de l'échantillon, et l'autre obtenu par une rotation de 90° dans son plan. La première mesure donne par exemple n_g et n_p' et la seconde n_m et n_p, ce qui fournit un contrôle.

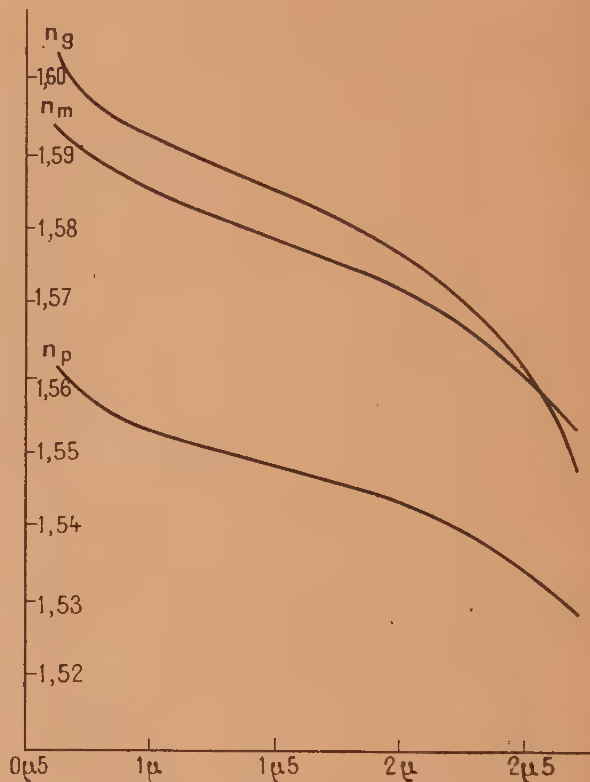


Fig. 4. — Courbes de dispersion du mica.

Les résultats sont représentés par les courbes de la figure 4. On remarque qu'à 2,53 μ, n_g et n_m ont la même valeur et s'inversent au delà. A 2,53 μ, ce mica se présente comme un cristal uniaxe.

Cette méthode est donc extrêmement générale et, en remplaçant les prismes en verre par des prismes en sel gemme par exemple, on pourrait l'étendre à une région plus lointaine du spectre infrarouge.

ÉTUDE DE LA DISPERSION DE QUELQUES PRISMES DE VERRE DANS LE PROCHE INFRAROUGE (1)

Par Mme J. RAMADIER-DELBÈS.

Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.

Sommaire. — Méthode du minimum de déviation utilisée jusqu'à 2,2 μ environ. Certains flints très dispersifs dans le visible le sont peu en infrarouge, alors que le verre Uviol peu dispersif dans le visible, l'est autant que le flint dans l'infrarouge. Une formule de dispersion établie sur des résultats relatifs au visible ne peut être extrapolée en infrarouge. Ce fait correspond à l'existence d'une bande de réflexion sélective vers 8,5 μ, pour les substances contenant le groupement $Si O_4$.

Détermination de courbes de dispersion. — Nous avons mesuré, dans le proche infrarouge jusqu'à 2,2 μ environ, la dispersion de quatre prismes de verre de composition différente, dont les indices variaient, pour la raie D du sodium, de 1,70920 à 1,5000.

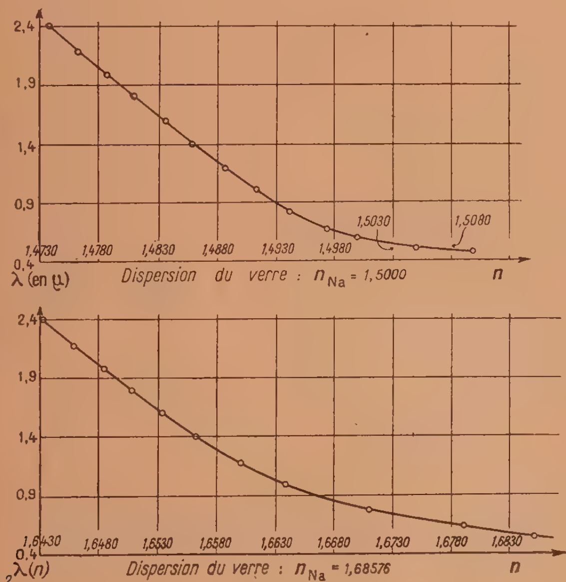


Fig. 1.

La méthode utilisée était celle du minimum de déviation; les indices se déterminent, dans le visible, à l'aide d'un goniomètre de précision, et, dans l'infrarouge, au moyen d'un spectromètre à miroirs du type Wadsworth à déviation constante, avec comme récepteur une pile thermoélectrique reliée à un galvanomètre Zernicke.

Les indices sont, par cette méthode, déterminés à deux ou trois unités près de la quatrième décimale dans le domaine infrarouge étudié. Une modification de température de 1° C provoquant seulement un changement de quelques unités de la sixième décimale, on peut considérer comme négligeables les variations d'indice dues à un effet de température.

Nos mesures montrent deux résultats généraux :

1° Des prismes en flint extra-dense, ou dense, possédant une grande dispersion dans le visible, sont relativement beaucoup moins avantageux dans l'infrarouge, et, au contraire, l'échantillon uviol, très peu dispersif dans le visible, possède dans l'infrarouge une variation d'indice comparable à celle des flints.

2° *On ne peut prévoir l'allure de la courbe de dispersion dans l'infrarouge connaissant la dispersion dans le visible.* On remarque, en effet, qu'il apparaît très nettement dans toutes les courbes de dispersion que nous avons déterminées un brusque changement de courbure entre 0,9 et 1 μ.

Application de formules de dispersion. — Pour interpréter les résultats nous avons cherché quel type de formule de dispersion donnait la meilleure concordance avec les résultats expérimentaux, n représentant l'indice de réfraction et μ la longueur d'onde.

1° La formule de Cauchy à trois constantes a, b, c avec $l^2 = \frac{\lambda^2}{n^2}$

$$\frac{1}{n^2} = a - bl^{-2} - cl^2, \qquad (1)$$

(1) Communication présentée au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

celle de Hartmann, dans laquelle on prend $\alpha = 1$, (n_0, λ_0 et A constantes)

$$n = n_0 + \frac{A}{(\lambda - \lambda_0)^\alpha} \tag{2}$$

ne sont utilisables que dans le visible.

2° Des résultats plus intéressants ont été obtenus en utilisant la formule de Ketteler-Helmoltz

$$n^2 = n_0^2 + \frac{A}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)} - k\lambda^2 \tag{3}$$

qui se déduit de l'expression plus générale

$$n^2 = \nu_0^2 + \sum \frac{A}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)} - \sum \frac{A'}{(\lambda_r^2 - \lambda^2)} \quad (n_0, \nu_0, \lambda_0, \lambda_r, A, A' = \text{const.}) \tag{4}$$

Tout d'abord, on remarque que l'on n'obtient pas de résultats concordants avec l'expérience en calculant les constantes n, A, λ_0 et k à partir de données visibles, mais, si *l'on choisit des valeurs expérimentales, réparties depuis le visible jusqu'à 2 μ, on obtient des formules de dispersion s'appliquant, aux erreurs d'expériences près, dans tout notre domaine de mesure.*

Ces calculs ont été effectués pour les différents prismes et l'on trouve pour λ_0 une valeur voisine de 0,2 μ, qui correspond effectivement à une absorption existant pour presque tous les verres dans cette région. (Résultat conforme à celui de Rubens pour d'autres verres.)

L'influence du terme ultraviolet $\frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ restant faible dans le domaine qui nous intéresse, la connaissance de λ_0 n'a pas besoin d'être très précise et, en admettant pour tous les échantillons la valeur 0,2 μ, on simplifie considérablement le calcul des trois autres constantes n_0, A et k de la formule (4).

Voici, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour l'un des échantillons possédant un indice pour la raie D du sodium : $n_{N_a} = 1{,}68576$. En calculant la valeur des constantes à l'aide des trois indices suivants :

$$n_1 = 1{,}6793, \qquad n_2 = 1{,}6642, \qquad n_3 = 1{,}6568$$

pour

$$\lambda_1 = 0{,}6563, \qquad \lambda_2 = 1\ \mu, \qquad \lambda_3 = 1{,}4\ \mu,$$

on obtient la formule

$$n^2 = 2{,}74812 + \frac{0{,}029696}{(\lambda^2 - 0{,}0400)} - 0{,}00948\lambda^2$$

qui donne, dans le domaine de 0,5 à 2,4 μ, les concordances suivantes :

λ (en μ).	n^2 calculé.	n^2 observé.	$\Delta n.10^4$.
0,5871...	2,8423	2,8417	+3
0,6563...	2,8200	2,8200	0
0,8......	2,7915	2,7915	0
1........	2,7658	2,7659	+0,3
1,2......	2,7556	2,7562	—0,7
1,4......	2,7450	2,7449	+0,3
1,6......	2,7354	2,7353	+0,3
1,8......	2,7266	2,7264	+0,7
2........	2,7177	2,7178	—0,3
2,2......	2,7084	2,7093	—3
2,4......	2,6987	2,7010	—7

Nous avons essayé ensuite de déterminer la valeur de λ_r pour voir si elle possédait un sens physique et si elle correspondait bien, comme le veut la théorie, à des régions d'absorption ou de réflexion sélective. Nous utilisons à cet effet la formule (4) sous la forme

$$n^2 = \nu_\infty^2 + \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2} - \frac{A'}{\lambda_r^2 - \lambda^2}, \tag{5}$$

c'est-à-dire en se bornant à un seul terme infrarouge.

Le calcul montre que l'on obtient pour λ_r seulement un ordre de grandeur, avec des valeurs comprises entre 7 et 15 μ; elles correspondent effectivement à une bande de réflexion sélective que l'on observe vers 8,5 μ pour les verres et les substances contenant le groupement SiO_4.

Il est certain que pour les régions situées au delà de 2 μ, la formule (5) devient insuffisante, et elle doit se compléter par un ou plusieurs termes infrarouges. Par exemple, avec deux termes on écrira

$$n^2 = \nu_\infty^2 + \frac{A_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} - \frac{A'_1}{\lambda_r^2 - \lambda^2} - \frac{A'_2}{\lambda_r'^2 - \lambda^2}. \tag{6}$$

On peut donc conclure de cette étude qu'*une formule établie uniquement avec des résultats obtenus dans le visible, si précis soient-ils, ne peut jamais être extrapolée dans l'infrarouge.*

INTERFÉRENCE DE LAMES MINCES DANS L'INFRAROUGE MOYEN (7 A 15 μ). APPLICATION A LA MESURE DE LA DISPERSION DE CRISTAUX (1)

Par Mme J. RAMADIER-DELBÈS.
Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.

Sommaire. — Les lames, qui doivent être très minces (25 à 35 μ, surface 1 cm²) à cause de la grande absorption des composés étudiés, ne peuvent être décollées du support de verre qui sert à les tailler. On utilise des franges d'interférences de lames minces par réflexion, repérées au moyen d'une pile thermoélectrique. Application à une lame de fluorine entre 6 et 15 μ.

La détermination des indices de réfraction dans l'infrarouge moyen se montre impossible à réaliser pour la plupart des cristaux, d'une part, en raison de la petitesse des échantillons disponibles et, d'autre part, à cause de la grande absorption de ces composés. Pour remédier à ces difficultés, nous avons mis au point une méthode interférentielle de mesure qui ne réclame que des lamelles très minces (de 25 à 35 μ d'épaisseur et d'environ 1 cm² de surface).

L'absorption étant considérablement réduite du fait de la minceur des lames, on peut envisager la possibilité de mesurer les indices de substances possédant une ou plusieurs bandes d'absorption dans la région étudiée (de 7 à 15 μ), et d'établir la courbe de dispersion jusqu'à des longueurs d'ondes voisines des maxima d'absorption.

La principale difficulté technique consiste à réaliser des lames cristallines convenablement orientées, d'épaisseur extrêmement réduite (perpendiculaires à l'axe optique pour les cristaux uniaxes par exemple). Il se montre impossible de les décoller du support en verre, qui a servi à les tenir au cours du travail optique. Par suite, il n'est pas loisible, dans l'infrarouge, d'obtenir les franges d'interférences par transmission — ce qui aurait été plus avantageux pour éliminer la lumière diffusée — et nous avons réalisé le montage classique des franges de lames minces par réflexion, celles-ci étant dorées sur la face postérieure, et semi-dorées sur la face supérieure, par pulvérisation cathodique. On obtient d'ailleurs ainsi de meilleurs contrastes que par transmission, entre maxima et minima d'interférences.

Les positions des franges d'interférences se mesurent par des pointés directs dans le visible et, dans l'infrarouge, en enregistrant photographiquement les élongations du spot du galvanomètre relié à la pile thermoélectrique du spectromètre enregistreur.

La figure représente le calque d'un enregistrement, entre 6 et 15 μ, des franges d'interférence d'une lame mince de fluorine taillée en forme de coin avec un petit angle. On peut réaliser, avec une même lame, toute une série d'enregistrements correspondant à des épaisseurs différentes.

Si n représente l'indice de la substance pour la longueur d'onde λ, e l'épaisseur de la lame, r l'angle de réfraction, la position des minima s'exprime par la relation

$$2ne\cos r = k\lambda \qquad \text{ou} \qquad Zn = k\lambda,$$

en posant

$$Z = 2e\cos r, \qquad \text{d'où} \quad n = \frac{k\lambda}{Z}.$$

On détermine Z d'après des mesures faites dans le visible et λ d'après l'étalonnage du spectromètre. Si l'on connaît k, on peut calculer n.

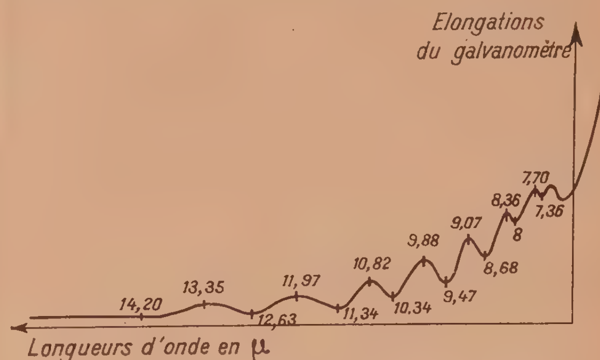


Fig. 1. — Interférences d'une lame mince de fluorine $z = 2e\cos r = 68{,}6$ μ.

Mais l'on rencontre certaines difficultés théoriques et pratiques à déterminer la valeur exacte de k. En effet, en raison de la métallisation de la lamelle, il se produit, par réflexion, un changement de phase. Les valeurs de k ne sont pas représentée par les nombres entiers successifs, mais par des nombres fractionnaires de la forme :

$k = n + \varepsilon$ (n, nombres entiers). La quantité fractionnaire ε, qui dépend du métal et de la nature de la couche projetée, reste encore difficile à déterminer expérimentalement. A ce point de vue, il est avantageux d'opérer avec des lamelles en forme de coin, car la différence de phase entre l'onde incidente et l'onde réfléchie ne varie pas, pour la même lamelle quelle que soit l'épaisseur cristalline utilisée.

(1) Communication présentée au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

UTILISATION DES ISOTOPES EN SPECTROSCOPIE RAMAN ET INFRAROUGE (1)

Par le Professeur MARC DE HEMPTINNE.
(Louvain.)

Sommaire. — La substitution, soit d'un atome de deutérium à un hydrogène, soit d'un ^{13}C à un ^{12}C, complète très utilement les données des spectres infrarouge et Raman des composés organiques. Elle permet souvent de choisir entre des structures également plausibles d'après les fréquences de la molécule non substituée, et aussi de rendre actives des raies normalement interdites, qui fournissent des données supplémentaires. Application au cas des bromures de vinyle deutéro substitués et des bibromures d'éthylène.

En principe, la mesure des raies Raman et infrarouge d'une molécule jointe à l'étude du degré de dépolarisation des raies Raman et de l'examen de la structure de rotation ou tout au moins du profil des bandes d'absorption infrarouge, permet de déterminer la plupart des fréquences fondamentales, l'activité des raies, et partant de déduire la symétrie à attribuer à la molécule. La connaissance des fréquences fondamentales devrait alors permettre au théoricien d'établir une fonction potentielle caractéristique de la molécule.

On constate en pratique que les choses se présentent rarement sous un jour aussi favorable. Le plus souvent le théoricien a à sa disposition un nombre trop restreint de données expérimentales en comparaison du nombre de paramètres dont il peut disposer; il se voit dans l'obligation de recourir à des hypothèses et se trouve dans l'impossibilité de soumettre ses calculs au contrôle expérimental.

Au surplus, pour certaines raies faibles on ne peut affirmer avec certitude qu'elles existent ou n'existent pas en Raman, car, d'une part, la plupart des spectres Raman intenses s'obtiennent en utilisant les corps à l'état liquide, état pour lequel les règles de sélection peuvent subir des modifications et, d'autre part, les spectres de diffusion des gaz et vapeurs sont toujours très faibles et les raies très peu intenses peuvent dès lors aisément passer inaperçues.

Les spectres, tant Raman qu'infrarouge, présentent un certain nombre de raies qui peuvent s'interpréter comme harmoniques ou comme raies de combinaisons. Les interprétations proposées sont souvent douteuses car des coïncidences arithmétiques sont possibles. Aussi y a-t-il des molécules pour lesquelles les faits expérimentaux peuvent s'expliquer également bien de plusieurs façons différentes. Le spectre de l'éthane par exemple peut s'interpréter de façon satisfaisante en adoptant l'hypothèse d'une structure moléculaire répondant à la symétrie D_{3h} pour laquelle les deux pyramides se trouvent en opposition, ou au contraire en admettant la symétrie D_{3d} pour laquelle les deux pyramides se présentent décalées l'une par rapport à l'autre.

L'étude des deutéroéthanes, et en particulier l'étude de la molécule $H_2DC—CDH_2$ dont la symétrie est totalement différente suivant la configuration réalisée, pourrait trancher en faveur de l'une ou de l'autre hypothèse. Ainsi donc la substitution d'un ou de plusieurs atomes par leurs isotopes peut être d'un précieux secours pour trancher des cas douteux de cette espèce.

La substitution peut aussi en modifiant profondément la symétrie de la molécule rendre actives des raies normalement interdites. Ainsi l'éthylène léger de par sa symétrie ne peut révéler que six raies fondamentales en Raman et cinq raies fondamentales en absorption infrarouge; une autre fréquence fondamentale, la fréquence de torsion, est interdite dans les deux spectres. L'éthylène d_1 au contraire ne présente plus qu'un plan de symétrie, ce qui supprime toutes les limitations; toutes les raies fondamentales deviennent alors théoriquement observables en Raman et en infrarouge.

Les raies obtenues grâce à l'étude des dérivés substitués permettent de fournir aux théoriciens qui établissent les fonctions potentielles les données supplémentaires et les vérifications dont nous déplorions l'absence précédemment. En effet, la substitution ne modifie que la masse des vibrateurs et ce de quantité connue. Les grandeurs géométriques et les forces de rappel demeurent inaltérées.

La substitution progressive d'un atome par un isotope est particulièrement instructive, car le déplacement plus ou moins important de l'une ou

(1) Communication présentée au Colloque de Spectroscopie moléculaire, Paris, mai 1947.

l'autre des raies permet de repérer la partie de la molécule qui joue le rôle capital dans la vibration la plus affectée par la substitution.

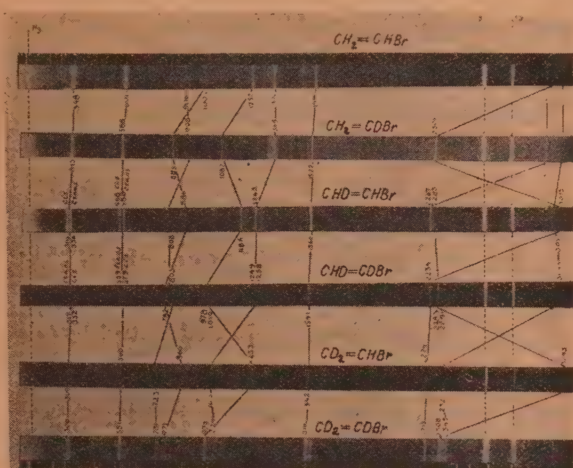
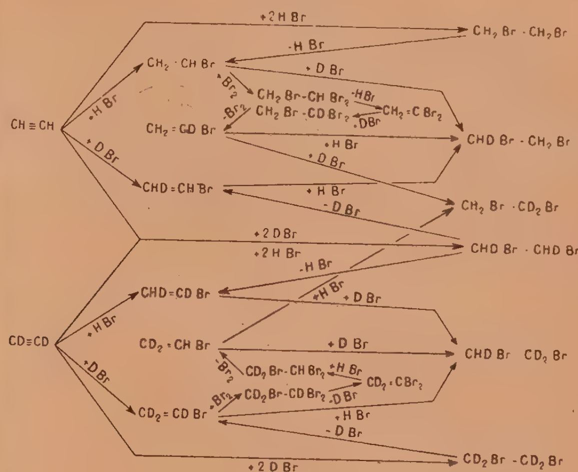


Fig. 1.

La photo 1 qui représente le spectre Raman de la famille complète des bromures de vinyle deutérosubstitués est particulièrement parlante à cet égard. On peut y voir des décalages faibles ou importants dénotant que la vibration correspondante est peu ou fort affectée par la substitution. Pour obtenir des conclusions nettes il faut évidemment pouvoir disposer des substitués purs ou pour le moins très concentrés. Le Tableau I donne un aperçu des méthodes de préparation utilisées pour obtenir isolément chacun des deutérobromures de vinyle en question.

Tableau I.



L'acide bromhydrique a été obtenu par action de l'eau sur le pentabromure de phosphore; la réaction d'addition de l'acide à l'acétylène se fait photochimiquement, il y a lieu d'éviter la formation immédiate de bibromure en éliminant le bromure de vinylidène au fur et à mesure de sa formation. La méthode a été décrite par J. Jungers et Verhulst [2] qui ont préparé les substances dont les spectres Raman sont reproduits ici. Des régularités intéressantes se dégagent de la mesure de ces spectres.

Les raies de valence et de déformation CBr sont très intenses, elles se dédoublent pour le $HDC=CHBr$ et $HDC=CDBr$ montrant clairement l'existence d'isomères pour ces molécules.

Les fréquences C Br dont il est question, peuvent se grouper en deux classes :

Valence C Br.	Valence.	Déformation.
$H_2C=CHBr$	601	348
$H_2C=CDBr$	588	345
(D, H)C=C(H, Br) *trans*	588	336
(D, H)C=C(D, Br) *cis*	579	332

Valence C Br.	Valence.	Déformation.
$D_2C=CDBr$	551	306
$D_2C=CHBr$	560	309
(H, D)C=C(D, Br) *trans*	559	317
(H, D)C=C(H, Br) *cis*	568	319

ce qui permet de déterminer à quel isomère appartient l'une et l'autre des composantes du doublet et permet en outre d'affirmer que c'est en ordre principal l'hydrogène ou le deutérium qui se trouve du même côté que le Br par rapport à la liaison $C=C$ qui influence surtout la vibration de valence C Br.

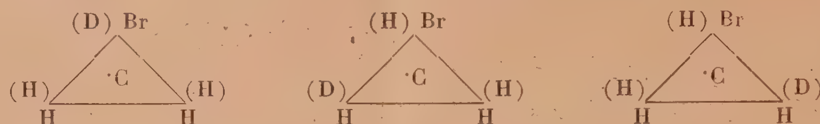
Nous retrouvons des régularités analogues dans le spectre Raman des bibromures d'éthylène.

La figure 2 reproduit la fréquence de valence C Br des molécules $H_3C—CH_2Br$, $H_2DC—CH_2Br$, $D_3C—CD_2Br$ et $D_2HC—CD_2Br$ ainsi que celles du mélange de $H_2DC—CH_2Br$ et de $H_3C—CHD$ Br obtenu par addition de H Br à la molécule $H_2C=CHD$.

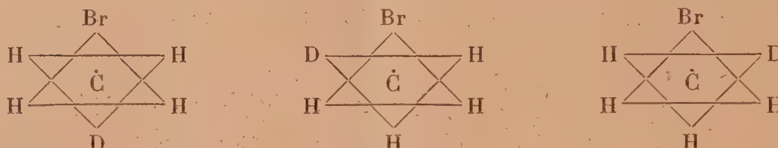
Les spectres des molécules $H_2DC—CH_2Br$ et $D_2HC—CD_2Br$ montrent clairement l'existence de deux isomères dont l'un est environ deux fois

(²) J. Verhulst, F. Van Hemelryck et J. C. Jungers, *Naturw. Tijitsch.*, 1943, **8**, p. 203.

plus abondant que l'autre, ainsi qu'il sied à une molécule de ce type (3). En effet, si la structure de la molécule présente une forme éclipse, les isomères possibles sont :



si, au contraire, il faut adopter la configuration étoile les isomères seront



Les variations régulières que présentent les fréquences de valence C Br plaident en faveur de la forme éclipse. En effet, nous pouvons les grouper comme suit :

Valence C Br.

(H) Br / (H) ·C (H) / H H — 560

(H) Br / (D) (H) / H H — 556

(H) Br / (H) (H) / H D — 550

(H) Br / (D) (D) / D D — 536

Valence C Br.

(D) Br / (D) ·C (D) / D D — 518

(D) Br / (H) (D) / D D — 519

(D) Br / (H) (H) / H H — 535

Si la forme étoile était celle à adopter, il faudrait grouper les fréquences de la façon suivante :

Valence C Br.

Br / H H / H H / H — 560

Br / H D / H H / H — 556

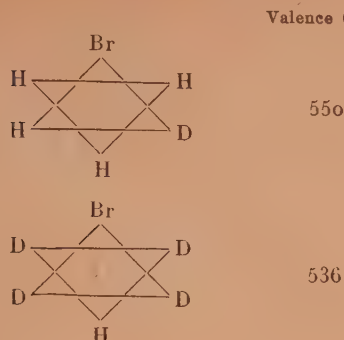
Valence C Br.

Br / D D / D D / D — 518

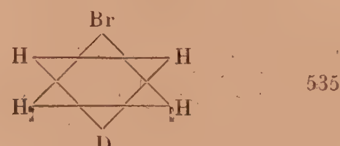
Br / H D / D D / D — 519

(3) La chose fut montrée indépendamment par M. de Hemptinne et C. Velghe, *Physica*, 1938, V, p. 958, d'une part, et par A. Langseth, H. J. Bernstein et B. Bak, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, p. 430, d'autre part.

Valence CBr.



Valence CBr.



Dans le premier cas on voit que l'hydrogène ou le deutérium qui se trouve du même côté que le Br par rapport à la liaison entre carbone C—C influence en ordre principal la vibration, tout comme nous l'avons constaté pour les fréquences CBr des bromures de vinyle. Au contraire s'il faut adopter la forme étoile le groupement des fréquences ayant même ordre de grandeur montre que l'hydrogène ou le deutérium le plus éloigné du Br jouit dans ce cas d'une influence prépondérante, ce qui paraît moins satisfaisant. Ici encore les spectres des molécules substituées peuvent donner certaines indications utiles.

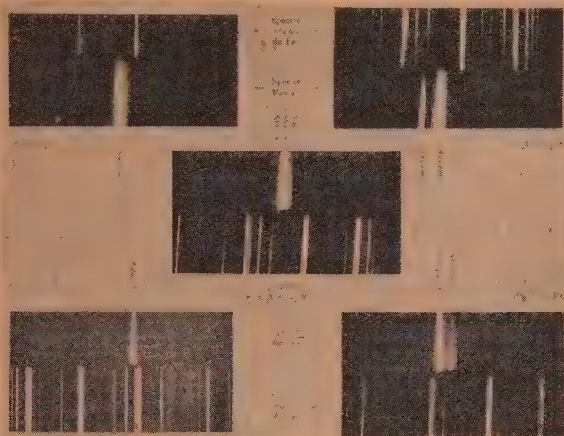


Fig. 2. — Fréquences CBr dans le spectre Raman des bromures d'éthyle.

La substitution de l'H par le D donne des résultats particulièrement intéressants par ce que la différence entre les masses des isotopes étant grande, les déplacements des raies le sont aussi. La substitution du C_{12} par le C_{13} occasionnera des déplacements beaucoup plus petits mais cependant encore aisément observables et conduira à des conclusions tout aussi importantes.

Nous avons déjà fait remarquer que pour étudier sérieusement une molécule il fallait pouvoir disposer d'un corps pur ou tout au moins très concentré. La spectroscopie Raman nécessite malheureusement une grande quantité de substance et donc de C_{13} si l'on veut étudier utilement l'influence de la substitution du carbone par son isotope. L'expérience sera donc malaisée ou coûteuse. La spectroscopie infrarouge, par contre, permet de se contenter de faible quantité de substance et donc de faible quantité de C_{13} très concentré.

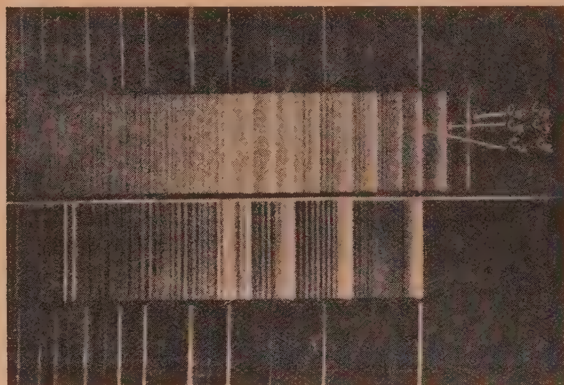


Fig. 3.

La méthode de séparation de Hertz par diffusion à travers la vapeur de Hg permet d'obtenir en laboratoire, avec des moyens modestes, du C_{13} fortement concentré ainsi que le montre le cliché n° 3 obtenu en photographiant les bandes de Swan d'un échantillon de méthane concentré en C_{13} au moyen d'une batterie de 80 pompes. Nous voyons là un moyen pratique pour obtenir la matière de base nécessaire à l'étude en infrarouge des molécules à forte teneur en C_{13}.

LA LOI D'APPROCHE EN $a : H$ ET UNE NOUVELLE THÉORIE DE LA DURETÉ MAGNÉTIQUE (1)

Par M. Louis NÉEL.
Université de Grenoble, Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal.

Sommaire. — P. Weiss a trouvé expérimentalement que dans les champs très forts, supérieurs à 1000 œrsteds, l'aimantation $\mathcal{J}$ des ferromagnétiques tendait vers la saturation $\mathcal{J}_s$ selon la formule

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_s\left(1 - \frac{a}{H}\right).$$

Le coefficient a a reçu le nom de dureté magnétique. Après avoir passé en revue les différents résultats expérimentaux acquis à ce sujet, l'auteur montre qu'aucune interprétation satisfaisante de l'existence de ce terme en $a : H$ n'a été donnée jusqu'ici. Il propose de l'attribuer à la présence de cavités ou d'inclusions non magnétiques, noyées dans le ferromagnétique, et il expose les résultats d'expériences nouvelles de M. Lorin sur des échantillons de fer poreux obtenus par frittage : la dureté en est d'autant plus grande que le volume relatif occupé par les cavités est plus grand.

L'auteur développe alors une méthode nouvelle de calcul qui permet de déterminer rigoureusement la loi d'approche en fonction du volume des cavités. Cette loi est complexe : dans les champs très forts, supérieurs à 100 000 œrsteds, l'approche est en $1 : H^2$, mais dans le domaine accessible expérimentalement qui est compris entre 2000 et 10 000 oersteds, l'approche est approximativement en $1 : H$, conformément aux résultats expérimentaux. On rend compte ainsi quantitativement des résultats de Lorin.

Sur les mêmes bases, on interprète qualitativement la grande dureté magnétique des alliages à plusieurs phases, qui est alors due à la segrégation de la phase non magnétique, ainsi que celle des solutions solides non homogènes. Les variations thermiques positives observées par Sadron sont également expliquées. Le rôle que les cavités et les inclusions non magnétiques jouent ici à l'égard de la loi d'approche est à rapprocher de leur rôle dans les théories récentes du champ coercitif et montre leur importance dans la théorie du ferromagnétisme.

I. Introduction.

1. Approche à la saturation; dureté magnétique. — *Définitions.* — On sait que l'aimantation $\mathcal{J}$ d'un corps ferromagnétique, soumis à un champ magnétique H de plus en plus intense, tend vers une limite $\mathcal{J}_s$ qu'on appelle la *saturation relative*, à la température considérée. P. Weiss a montré [1] que, dans des champs suffisamment forts, l'approche à la saturation s'exprimait par la loi suivante :

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_s\left(1 - \frac{a}{H}\right); \qquad (1)$$

l'usage s'est établi d'appeler a le coefficient de dureté ou plus simplement la *dureté* magnétique. La forme en $\frac{1}{H}$ de cette loi d'approche a été confirmée, d'une part, par les travaux de Weiss et Forrer [2], Peschard [3], Sadron [4], Fallot [5], [6], à Strasbourg, d'autre part, par Steinhaus, Kussmann et Schoen [7] par une méthode toute différente à la Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Elle a été cependant contestée par Czerlinski [8] mais les expériences de cet auteur ne sauraient être concluantes comme effectuées dans des champs trop faibles.

Dureté magnétique des métaux. — La dureté des substances pures appartenant au système cubique est généralement inférieure à 10. Elle varie beaucoup d'un échantillon à l'autre : c'est ainsi que celle du fer s'échelonne [2], [7] de 2,5 à 8 tandis que celle du nickel [9], [2] de 0,3 à 20. On remarque [7] que la dureté ne paraît pas liée au champ coercitif mais qu'elle croît avec la quantité des impuretés : d'une manière générale, elle est d'autant plus petite que la substance est plus pure et mieux recuite.

La dureté des substances qui n'appartiennent pas au système cubique est considérablement plus élevée : on a trouvé [2] 255 pour le ferrobore, 460 pour la cémentite, plus de 1000 pour le cobalt. La magnétite est à cet égard particulièrement instructive car elle présente à 120° K un point de transformation au-dessus duquel elle est cubique avec $a = 17$. Au-dessous, la symétrie devient moindre et corrélativement la dureté prend la valeur $a = 160$, le moment atomique restant inchangé.

Dureté des alliages. — Dans les alliages, il faut distinguer deux cas : dans les solutions solides, la

(1) Les travaux expérimentaux et théoriques qui font l'objet de ce travail ont été poursuivis et achevés pendant l'occupation. La parution en a été retardée par suite de difficultés matérielles. Devant les retards d'impression qui s'annonçaient déjà en 1945, une brève note a été publiée sur le même sujet (*C. R. Acad. Sc.*, 1945, 220, p. 738).

dureté est faible, comparable à celle des métaux purs. Au contraire, comme l'a montré Fallot [6], après étude des alliages de fer avec les métaux de la mine du platine, les alliages à plusieurs phases sont caractérisés par une grande dureté magnétique : a dépasse généralement plusieurs centaines.

Variation thermique de la dureté. — Cette variation thermique n'a été le plus souvent étudiée qu'entre la température ambiante et celle de l'air liquide. Dans cet intervalle, d'après les observations de Weiss et Forrer [2] confirmées par celles de Polley [9] sur le nickel, la dureté du fer et du nickel est indépendante de la température.

D'après Sadron [4] et Fallot [5], la dureté des solutions solides à base de fer est également indépendante de la température, sauf celle des solutions riches en aluminium, en chrome ou en or, qui croît avec la température.

Enfin, d'après Sadron [4], la dureté des solutions solides à base de nickel croît avec la température d'autant plus vite que leur composition est plus voisine de la limite de solubilité; la dureté est souvent plusieurs fois plus grande à la température ordinaire qu'à la température de l'air liquide. Marian [10] a repris l'étude des alliages de nickel en les traitant thermiquement de manière à les rendre aussi homogènes que possible. On constate alors que la dureté diminue avec la température, quelle que soit la composition; elle est souvent deux fois plus faible à la température ambiante qu'à la température de l'air liquide. Ce sont donc, sans doute, les hétérogénéités qui provoquent l'augmentation de a avec la température.

2. Interprétations théoriques. — Dans les conceptions actuelles, les changements d'aimantation d'un polycristal, dans les champs moyens et forts, proviennent de la *rotation* de l'aimantation spontanée qui s'écarte des directions de facile aimantation, suivant lesquelles elle est maintenue par les forces magnéto-cristallines, pour s'aligner suivant la direction du champ appliqué. A ces forces magnéto-cristallines liées à la symétrie du réseau cristallin, s'ajoutent éventuellement d'autres forces directrices internes provenant des imperfections du réseau, par exemple celles qui sont dues aux déformations. Or, P. Weiss [2] a depuis longtemps remarqué que, lorsque des forces internes retiennent le moment atomique suivant des directions différentes de celle du champ appliqué, l'approche à la saturation est nécessairement du second ordre en $\frac{1}{H}$:

$$\mathcal{I} = \mathcal{I}_s\left(1 - \frac{b}{H^2}\right). \qquad (2)$$

Effectivement Akulov [11], Gans [12], Becker [13], ont trouvé que la loi d'approche théorique contre les forces magnéto-cristallines était de la forme [2] et non pas de la forme [1].

Néanmoins, il ressort d'un mémoire plus récent de Brown [14] que certaines déformations dues à des « dislocations » du réseau donneraient lieu à une approche en $\frac{1}{H}$. Ces dislocations résultent de la diminution d'une unité (dislocations négatives) ou de l'augmentation d'une unité (dislocations positives) du nombre des atomes qui constituent les rangées successives du cristal. Ces déformations font apparaître, selon la théorie de Becker [13], des directions privilégiées d'aimantation et, pour en écarter l'aimantation, il faut dépenser une énergie proportionnelle à la contrainte élastique et à la constante λ de la magnétostriction. Le résultat de Brown est incompatible avec la remarque de Weiss. On peut d'ailleurs faire à son sujet le simple raisonnement suivant : l'énergie interne d'aimantation est mesurée par l'aire comprise entre la courbe d'aimantation et son asymptote; or, cette aire est infinie pour une approche en $\frac{1}{H}$ ([2]). Il faudrait donc dépenser une énergie infinie pour aligner l'aimantation dans la direction du champ tandis qu'il n'y a en réalité à surmonter que les forces perturbatrices provenant des dislocations dont l'effet est forcément fini. Le résultat de Brown ne paraît donc pas admissible ([3]).

Si l'on rejette ainsi les interprétations qui prennent pour base l'existence de forces perturbatrices internes, il faut trouver autre chose : on peut par exemple songer au rôle de l'agitation thermique auquel ne s'applique évidemment pas la remarque de Weiss. On décompose alors la substance en domaines polyatomiques caractérisés chacun par un moment résultant M, de grandeur constante mais de direction variable; on applique alors la loi du paramagnétisme de Langevin à ces domaines, considérés comme des porteurs distincts de moment, et l'on obtient ainsi effectivement une loi d'approche de la forme (1), soit

$$\mathcal{I} = \mathcal{I}_s\left(1 - \frac{kT}{MH}\right), \qquad (3)$$

où T est la température absolue et k la constante de Boltzmann. Mais rien ne permet d'autre part de confirmer l'existence d'une telle décomposition,

([2]) A une constante près, cette aire vaut $\int_0^\infty \frac{a\mathcal{I}_s}{H}\,dH$.

([3]) Le résultat de Brown tient sans doute à ce que, pour éviter la difficulté du déplacement fini produit à l'infini par une dislocation isolée, il a associé les dislocations en *doublets*, constitués d'une dislocation positive et d'une dislocation négative. Il s'introduit alors par contre, à l'origine du doublet, une singularité qui provoque l'apparition du terme en $\frac{1}{H}$, quand on intègre comme l'a fait l'auteur, jusqu'à l'origine du doublet : il faut au contraire s'arrêter à une certaine distance de celle-ci qui soit de l'ordre de grandeur de la distance des deux composantes du doublet.

entièrement inventée pour les besoins de la cause; en outre, cette théorie fournit une forte augmentation de a avec la température, incompatible avec la plupart des résultats expérimentaux.

Enfin Forrer [2] a proposé d'attribuer l'approche en $\frac{1}{H}$ à une déformation intra-atomique du moment sous l'influence du champ appliqué mais l'extrême variabilité de la dureté suivant la proportion des impuretés et la nature des traitements thermiques interdit toute interprétation de ce genre.

Devant l'impossibilité de trouver une interprétation raisonnable, il est légitime de se demander si la loi [1] est rigoureuse. Or elle n'a été vérifiée avec précision que jusqu'à 10 000 œrsteds; au delà, les corrections dues aux images magnétiques rendent les mesures illusoires. D'autre part, les couples directeurs dûs à un champ de 10 000 œrsteds sont certainement faibles vis-à-vis des couples perturbateurs; par exemple vis-à-vis de ceux qui règnent au voisinage des dislocations : donc en ces points l'aimantation spontanée n'est pas du tout dirigée dans le voisinage du champ appliqué et nous ne sommes pas encore dans des conditions où la loi d'approche limite du second ordre, en $\frac{1}{H^2}$, puisse être valable. *La loi expérimentale d'approche en* $\frac{1}{H}$ *ne doit donc être qu'une loi approchée se transformant progressivement dans les champs forts* (20 000 *à* 50 000 *œrsteds) en une loi en* $\frac{1}{H^2}$. Il paraît malheureusement extrêmement difficile de faire des mesures précises dans ce domaine de champs.

3. Le rôle des cavités. — Il est à peine besoin de faire remarquer combien cette nouvelle position de la question complique la besogne du théoricien : il ne s'agit plus de trouver la réelle loi d'approche dans des champs très grands, ce qui est toujours relativement facile, mais de débrouiller les phénomènes dans un domaine intermédiaire où le champ appliqué n'est jamais ni très grand, ni très petit, devant les perturbations. Devant ces difficultés, il paraîtrait préférable d'aborder le problème par la voie expérimentale mais, malheureusement, nous ne savons pas fabriquer de substances présentant des déformations internes, irrégulièrement réparties et d'intensité moyenne *connue*.

Cependant, en dehors des perturbations dues aux déformations, il en existe d'autres, d'origine banale, dont l'importance a complètement échappé jusqu'ici : ce sont celles qui sont dues à la présence de simples *cavités* ou d'inclusions non magnétiques situées à l'intérieur de la substance, sans aucune déformation. Les champs magnétiques intérieurs, créés par les charges magnétiques fictives réparties sur les parois des cavités, jouent le rôle de champs perturbateurs. Or il est facile de fabriquer des substances contenant une proportion donnée de cavités irrégulièrement réparties et d'en étudier les propriétés magnétiques. Il est d'autre part relativement facile de faire la théorie du phénomène, d'où l'intérêt des expériences.

II. Approche à la saturation du fer poreux (Néel et Lorin).

4. Substances étudiées et dispositif expérimental. — Nous avons étudié des échantillons de fer poreux, de densités différentes, obtenus par frittage. Ils ont été préparés ([4]) à partir de poudres de fer obtenues, soit par réduction par l'hydrogène, soit par décomposition de fer carbonyle. Les échantillons, convenablement comprimés sous la forme de cylindres de 27 mm de diamètre et de 10 mm environ de hauteur, ont été ensuite recuits 1 h à 880° C dans l'hydrogène. Leur densité s'échelonne entre 4,92 et 7,19. Dans ces cylindres, on a taillé des ellipsoïdes de révolution de 10 mm de longueur et de 2 à 3 mm de diamètre dont le grand axe était parallèle à la direction de la compression (position V) ou perpendiculaire à celle-ci (position H).

Mesure du champ coercitif. — Elle a été faite par la méthode d'attraction, avec la balance de translation construite par L. Weil et décrite dans sa thèse [15]. On a trouvé des champs coercitifs compris entre 4 et 7 œrsteds et ne marquant pas de dépendance appréciable avec la densité ou l'orientation.

Mesure de l'aimantation. — L'aimantation dans les champs moyens et forts a été déterminée par la méthode d'extraction de Weiss et Forrer [2], [16]; elle consiste « à extraire la substance d'un système de bobines placées dans le champ d'un électro-aimant et à mesurer son aimantation par l'élongation d'un galvanomètre balistique ». Nous avons utilisé l'appareil installé à Grenoble, sous la direction de M. Forrer. La précision, qui est de 2 à 3 pour 1000, est moins bonne qu'avec l'appareil de Strasbourg [2] car nous n'avons pu disposer que d'un petit électro-aimant Weiss avec pièces polaires de 9 cm de diamètre, obligeamment mis à notre disposition par M. Fortrat. L'extraction était faite suivant l'axe du champ, grâce à des pièces polaires creuses; cette disposition a l'avantage de rendre la correction d'images magnétiques beaucoup plus faible qu'avec une extraction perpendiculaire au champ : en fait, dans le domaine des champs utilisés (jusqu'à 10 000 œrsteds), cette correction était négligeable.

On a toujours eu soin d'opérer en se situant sur la branche descendante du cycle d'hystérésis de l'électro-

([4]) Nous devons ces échantillons, préparés au Laboratoire Central des Industries mécaniques, à l'obligeance de son Directeur, M. l'Ingénieur général Nicolau et à celle de M. Girschig : nous sommes heureux de les remercier ici.

aimant. Le champ magnétique a été déterminé en fonction du courant par la méthode balistique. L'appareil a été étalonné au moyen d'un échantillon de fer massif pur.

Pour déterminer le coefficient N du champ démagnétisant, on a profité du fait que, dans les champs faibles, la courbe d'aimantation est pratiquement rectiligne avec une pente égale à $\frac{1}{N}$.

5. **Résultats des mesures.** — Quelques courbes d'aimantation sont reproduites sur la figure 1. Le

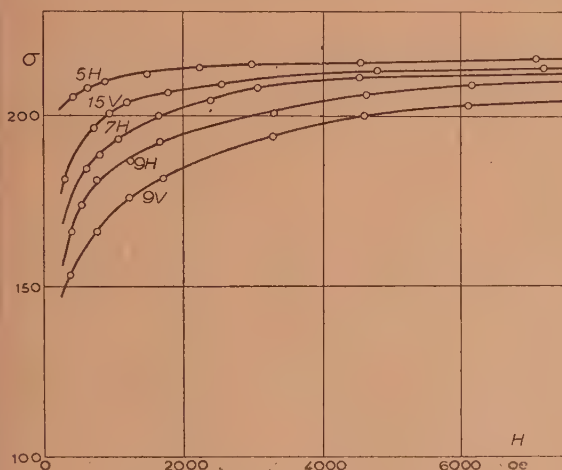
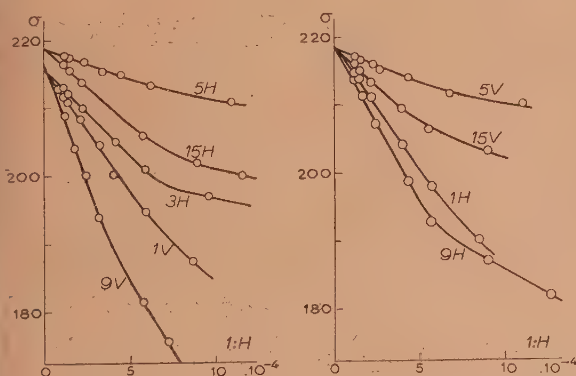


Fig. 1. — Courbes d'aimantation d'échantillons de fer fritté de différentes densités (*cf.* Tableau I).

fer est d'autant plus difficile à aimanter qu'il est plus poreux. Les courbes dépendent de l'orientation



Fg. 2. — Courbes d'aimantation dans des champs forts, représentées en fonction de $\frac{1}{H}$, de divers échantillons de fer fritté (*cf.* Tableau I)

de l'ellipsoïde par rapport à la direction de la compression (courbes 9 H et 9 V); il semble donc que la forme et la distribution des cavités ne soient pas isotropes, ce qui n'a rien de surprenant. Pour préciser l'allure de l'approche à la saturation, nous avons également tracé quelques courbes de l'aimantation en fonction de $\frac{1}{H}$ (*fig.* 2). *A la précision des expériences, tout se passe comme s'il existait une loi d'approche en* $\frac{1}{H}$ *valable depuis une limite inférieure voisine de* 2000 *œrsteds jusqu'à* 10 000 *œrsteds* limite supérieure de nos mesures. Les coefficients a correspondants sont donnés dans le Tableau I pour les différents échantillons et les deux orientations choisies, ainsi que les densités d correspondantes.

Pour chaque densité, nous avons aussi reporté la valeur moyenne a_m de a, obtenue en affectant d'un poids 2 la valeur relative à l'échantillon taillé perpendiculairement à la compression et d'un poids 1 celle qui correspond à l'échantillon taillé dans le sens de la compression, puisque, parmi trois positions rectangulaires, il y a deux positions H pour une position V.

Le Tableau I donne également la valeur σ_s de l'aimantation à saturation, rapportée au gramme, obtenue par extrapolation en admettant la validité de la loi d'approche en $\frac{1}{H}$. On obtient des valeurs comprises entre 216 et 219, très voisines de la saturation du fer pur (217,8).

TABLEAU I.

Echantillon.	d.	σ_s.	a.	a_m.
5H	7,19	218,5	46	47
5V	»	218,5	49	
15H	6,75	218	115	110
15V	»	218	101	
3H	6,34	216	128	132
3V	»	216	141	
7V	6,12	217	145	146
7H	»	218	148	
1H	5,74	218	168	170
1V	»	217	172	
9H	4,92	217,5	242	280
9V	»	217,5	357	

III. Théorie de la loi d'approche d'une substance contenant des cavités irrégulièrement réparties.

6. **Représentation analytique des irrégularités de l'aimantation spontanée.** — Avant d'aborder la théorie de la loi d'approche d'une substance contenant des cavités, on traitera d'abord le cas d'une substance, supposée pour la simplicité taillée sous la forme d'une sphère de volume V, dont l'aimantation spontanée $\mathcal{J}_s$ varie irrégulièrement d'un point à l'autre. On supposera essentiel-

lement que la substance est en moyenne isotrope et que la longueur d'onde moyenne de ses irrégularités est suffisamment petite pour qu'en centrant, autour d'un point O quelconque, un cube dont l'arête L soit suffisamment grande vis-à-vis de la longueur d'onde moyenne, tout en restant petite vis-à-vis du diamètre de la sphère, la valeur moyenne $\mathcal{J}_m$ de $\mathcal{J}_s$ à l'intérieur du cube soit pratiquement indépendante de la position du point O. D'une manière plus générale, la fraction de la substance qui est contenue à l'intérieur d'un tel cube constitue une image fidèle de la substance tout entière et possède pratiquement les mêmes propriétés qu'elle.

Choisissons alors un cube initial quelconque et des axes de coordonnées $Oxyz$ parallèles à ses arêtes. Considérons la substance fictive obtenue en remplissant complètement la sphère par les cubes déduits du cube initial par des translations parallèles aux arêtes et égales à des multiples de L. Cette substance fictive possède des propriétés pratiquement identiques à celles de la substance initiale et son aimantation spontanée est représentable par la série de Fourier

$$\mathcal{J}_s = \mathcal{J}_m + \sum i_{pqr} \exp\left\{\frac{2i\pi}{L}(px + qy + rz)\right\}, \quad (4)$$

où le signe somme est étendu, ici comme dans tout ce qui va suivre, à toutes les valeurs entières positives ou négatives de p, q, r et où i_{000} est nul. Les coefficients i_{pqr} sont des quantités complexes définies par l'intégrale suivante étendue à toute la substance fictive contenue dans la sphère

$$i_{pqr} = \frac{1}{V}\int_V (\mathcal{J}_s - \mathcal{J}_m) \times \exp\left\{-\frac{2i\pi}{L}(px + qy + rz)\right\} \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z \quad (5)$$

Comme $\mathcal{J}_s$ est réel, en désignant par l'astérique ★ la quantité complexe conjuguée, on a

$$i_{-p,-q,-r} = i^{\star}_{pqr}. \quad (6)$$

Il est bien évident qu'en choisissant une autre position du cube initial, nous obtiendrions un autre développement (4), avec d'autres valeurs des coefficients i_{pqr}, mais correspondant aux mêmes propriétés moyennes. Il importe donc plutôt de connaître les valeurs probables des coefficients i_{pqr} pour une position quelconque du cube initial que leurs valeurs réelles pour une position donnée.

On peut montrer que la loi de probabilité qui détermine i_{pqr} ne dépend que de la seule variable $\rho = \sqrt{p^2 + q^2 + r^2}$. En effet, effectuons une rotation des axes de coordonnées de manière à amener le nouvel axe OX à être perpendiculaire au plan $px + qy + rz = 0$. L'équation (5) s'écrit alors

$$i_{pqr} = \frac{1}{V}\int_V [\mathcal{J}_s(X, Y, Z) - \mathcal{J}_m] \times \exp\left\{-\frac{2i\pi}{L}\rho X\right\} \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z. \quad (7)$$

Comme, par hypothèse, la substance est isotrope en moyenne, le résultat de cette intégration ne dépend pas en moyenne de l'orientation de OX par rapport à la sphère : il ne dépend donc que de ρ. En particulier, la valeur moyenne du produit $i_{pqr}\, i^{\star}_{pqr}$, qui est réelle et positive, ne dépend que de ρ; on pourra donc poser simplement :

$$\overline{i_{pqr}\, i^{\star}_{pqr}} = i^2_{\rho}. \quad (8)$$

Remarquons en outre que, d'après l'équation (5) la valeur moyenne de i_{pqr} est nulle :

$$\bar{i}_{pqr} = 0. \quad (9)$$

Ainsi, pour définir analytiquement d'une manière complète une distribution irrégulière d'aimantation spontanée, il faudrait en principe connaître les lois de probabilité donnant i_{pqr} en fonction de ρ. Fort heureusement, il existe un certain nombre de propriétés, et parmi elles l'approche à la saturation, qui ne dépendent que de la valeur S du carré moyen de la différence entre l'aimantation spontanée et sa valeur moyenne, ou, ce qui revient au même, de la valeur moyenne $\overline{\mathcal{J}^2_s}$ du carré de l'aimantation spontanée. On a en effet,

$$\overline{\mathcal{J}^2_s} = \mathcal{J}^2_m + S. \quad (10)$$

Pour calculer $\overline{\mathcal{J}^2_s}$ nous élevons l'équation (4) au carré et en effectuant la moyenne par rapport à x, y, z, puis par rapport à toutes les positions possibles du cube initial, nous obtenons finalement, compte tenu des relations (6) et (8)

$$\overline{\mathcal{J}^2_s} = \mathcal{J}^2_m + \sum i^2_{\rho}. \quad (11)$$

Comme le nombre des termes qui figurent sous le signe somme est très grand, on peut sans erreur sensible remplacer la somme par une intégrale, en remarquant qu'à un élément de volume unité de l'espace pqr correspond un et un seul terme de la somme. En outre, en effectuant le changement de variable :

$$r = \rho\cos\varphi, \quad p = \rho\sin\varphi\cos\theta, \quad q = \rho\sin\varphi\sin\theta,$$
$$\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}r = \rho^2\sin\varphi\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\rho,$$

on obtient

$$S = \sum i^2_{\rho} = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} i^2_{\rho}\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}r = 4\pi\int_0^{\infty}\rho^2 i^2_{\rho}\,\mathrm{d}\rho. \quad (12)$$

7. Calcul de la loi d'approche de la substance précédente. — Sous l'action d'un champ H, intense et parallèle à Oz, l'aimantation en chaque point devient voisine de Oz et ses projections sur les plans xOz et yOz ne font plus avec Oz que des angles α et β petits. En supposant de plus que les écarts de l'aimantation spontanée par rapport à sa valeur moyenne $\mathcal{J}_m$ restent toujours petits, on obtient finalement, au premier ordre près, pour les valeurs des projections $\mathcal{J}_x$, $\mathcal{J}_y$ et $\mathcal{J}_z$ de l'aimantation spontanée sur les trois axes

$$\left.\begin{array}{l} \mathcal{J}_x = \alpha \mathcal{J}_m, \qquad \mathcal{J}_y = \beta \mathcal{J}_m, \\ \mathcal{J}_z = \mathcal{J}_m + \sum i_{pqr} \exp\left\{ \dfrac{2i\pi}{L}(px + qy + rz) \right\}. \end{array}\right\} \quad (13)$$

Il faut maintenant écrire qu'en chaque point l'aimantation spontanée est en équilibre sous l'action du champ magnétique total, des forces magnétocristallines et des forces d'échange de Heisenberg. Si nous supposons qu'il n'existe aucune corrélation entre l'orientation des cristallites et les variations locales de l'aimantation spontanée, considérées toutes deux comme des perturbations, on peut traiter ces deux phénomènes d'une manière indépendante : nous réserverons donc pour une étude ultérieure l'influence des forces magnétocristallines. Quant aux forces d'échange, elles sont négligeables tant que la longueur d'onde moyenne des perturbations reste grande vis-à-vis de l'épaisseur des parois de séparation entre les domaines élémentaires (0,1 micron), ce que nous supposerons réalisé.

Finalement, il suffit d'écrire que l'aimantation spontanée est en équilibre sous l'action du champ total égal à la somme géométrique du champ appliqué H et du champ démagnétisant intérieur provenant de la non uniformité de l'aimantation et qui dérive d'un certain potentiel V. On a ainsi

$$\alpha H = -\frac{\partial V}{\partial x}, \qquad \beta H = -\frac{\partial V}{\partial y}. \quad (14)$$

Le potentiel V satisfait à l'équation de Poisson

$$\Delta V + 4\pi m = 0$$

avec

$$m = -\operatorname{div} \mathcal{J} = -\frac{\partial \mathcal{J}_x}{\partial x} - \frac{\partial \mathcal{J}_y}{\partial y} - \frac{\partial \mathcal{J}_z}{\partial z},$$

ce qui donne

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \left(1 + \frac{4\pi \mathcal{J}_m}{H}\right)\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right) = -\frac{8i\pi^2}{L} \sum r i_{pqr} \exp\left\{ \frac{2i\pi}{L}(px + qy + rz) \right\}. \quad (15)$$

Cette équation est satisfaite par un potentiel V de la forme

$$V = \sum v_{pqr} \exp\left\{ \frac{2i\pi}{L}(px + qy + rz) \right\}, \quad (16)$$

où les coefficients v_{pqr} sont donnés par la relation

$$v_{pqr} = \frac{2iLr}{r^2 + a(p^2 + q^2)} i_{pqr} \quad (17)$$

dans laquelle on a posé, pour abréger l'écriture

$$a = 1 + \frac{4\pi \mathcal{J}_m}{H}. \quad (19)$$

Le potentiel V ainsi déterminé, on en déduit α et β par les relations (14) et finalement la valeur $\mathcal{J}$ de l'aimantation suivant la direction du champ H par la formule

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_s\left(1 - \frac{\alpha^2 + \beta^2}{2}\right). \quad (20)$$

La valeur moyenne $\overline{\mathcal{J}}$ de cette composante, prise par rapport à xyz et à toutes les positions possibles du cube initial, s'écrit, tous calculs faits :

$$\overline{\mathcal{J}} = \mathcal{J}_m\left\{ 1 - \frac{8\pi^2}{H^2} \sum \frac{(p^2 + q^2) r^2}{[r^2 + a(p^2 + q^2)]^2} i_\rho^2 \right\}. \quad (21)$$

Comme cela a été fait dans un cas analogue à la fin du paragraphe précédent on peut remplacer cette somme par une intégrale et en effectuant le même changement de variable, on a

$$\sum \frac{(p^2 + q^2) r^2}{[r^2 + a(p^2 + q^2)]^2} i_\rho^2 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(p^2 + q^2) r^2}{[r^2 + a(p^2 + q^2)]^2} \times i_\rho^2 \, dp \, dq \, dr = SM \quad (22)$$

où S est le carré moyen, donné en (12), de l'écart entre l'aimantation spontanée et sa moyenne et M une quantité donnée par

$$M = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^2\varphi \cos^2\varphi \sin\varphi \, d\varphi}{(\cos^2\varphi + a \sin^2\varphi)^2} \quad (23)$$

et qu'une intégration facile permet d'expliciter

$$\left.\begin{array}{l} M = \dfrac{2a + 1}{2a(a - 1)^2} \dfrac{\operatorname{argth} \varepsilon}{\varepsilon} - \dfrac{3}{2(a - 1)^2} \\ \text{avec} \qquad \varepsilon = \sqrt{\dfrac{a - 1}{a}}. \end{array}\right\} \quad (24)$$

Finalement, la loi d'approche (21) est entièrement déterminée et ne dépend en dernière analyse que de la valeur de S. En utilisant la valeur de S donnée en (10), la loi d'approche prend la forme

$$\overline{\mathcal{J}} = \mathcal{J}_m\left[1 - \frac{1}{2} \frac{\overline{\mathcal{J}_s^2} - \mathcal{J}_m^2}{\mathcal{J}_m^2} (a - 1)^2 M \right], \quad (25)$$

qui est propre aux applications.

8. Application à une substance contenant des cavités. — Appliquons la formule précédente à un échantillon de fer contenant un grand nombre de cavités réparties d'une façon irrégulière mais isotrope,

constituant une sorte d'éponge. Désignons par v le volume occupé par les cavités, rapporté à 1 cm³, et par $\mathcal{J}_0$ l'aimantation spontanée du fer pris à l'état massif. Par définition, on a

$$\mathcal{J}_m = (1 - v)\mathcal{J}_0 \quad \text{et} \quad \overline{\mathcal{J}_s^2} = (1 - v)\mathcal{J}_0^2 \qquad (26)$$

et en substituant ces valeurs dans l'équation (25), on obtient comme loi d'approche

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_m\left[1 - \frac{v}{2(1 - v)}(a - 1)^2 M\right]. \qquad (27)$$

Afin de confronter cette loi théorique avec les lois d'approches expérimentales relatives aux nombreux échantillons étudiés plus haut, correspondant à des valeurs différentes de v, il est commode de représenter

$$y = \frac{\mathcal{J}_m - \mathcal{J}}{\mathcal{J}_m} \, \frac{2(1 - v)}{v}$$

en fonction de

$$x = \frac{4\pi\mathcal{J}_m}{H} = \frac{4\pi\mathcal{J}_0(1 - v)}{H}.$$

D'après l'équation (27) y est une fonction de x, indépendante de v, donnée en représentation paramétrique par

$$y = (a - 1)^2 M, \qquad x = (a - 1) \qquad (28)$$

qui a été tracée en traits pleins sur la figure 3.

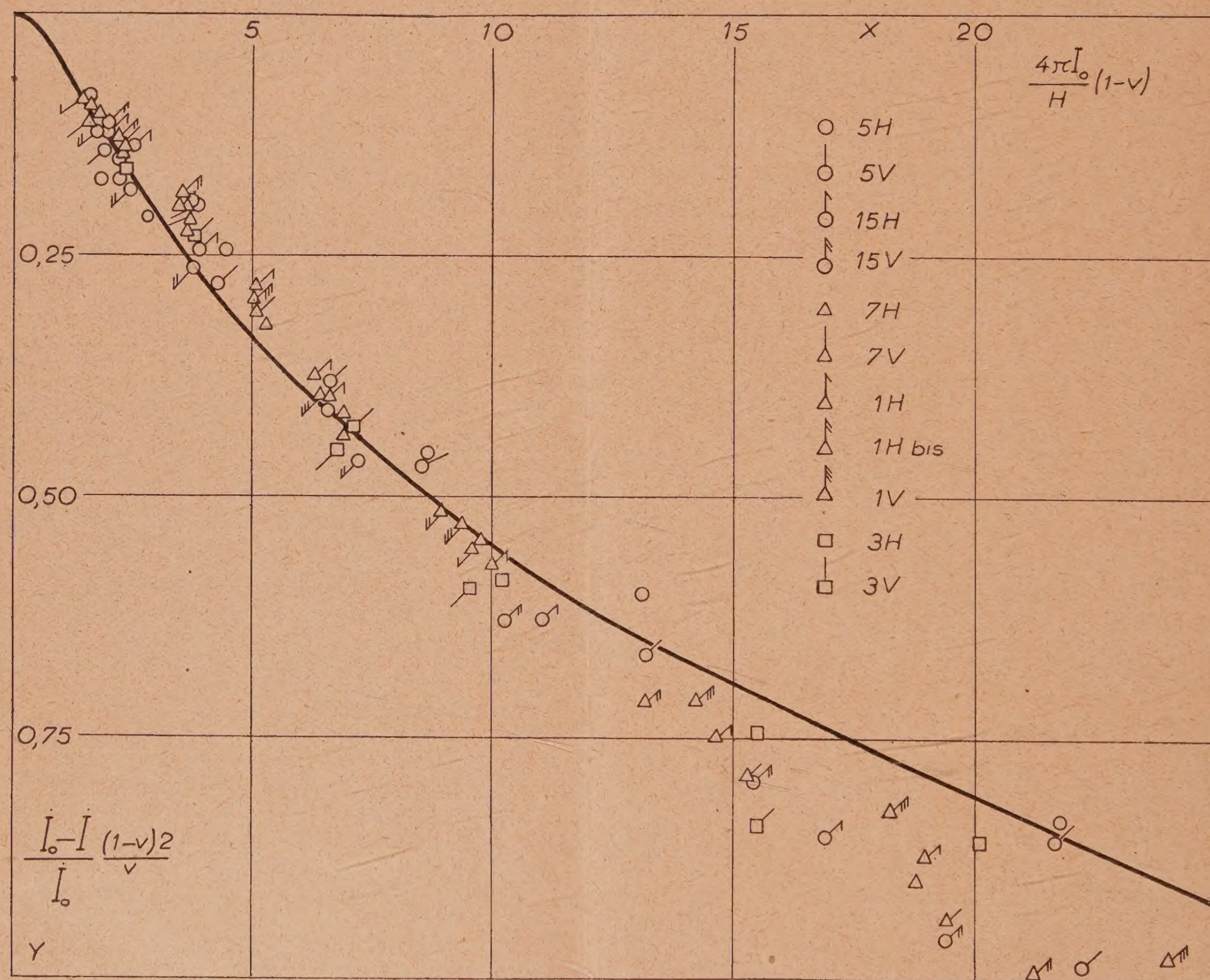


Fig. 3. — *Approche à la saturation.*
Comparaison des résultats de la théorie des cavités (courbe en trait plein) avec les points expérimentaux correspondant aux différents échantillons étudiés (coordonnées réduites).

Cette courbe présente un point d'inflexion de sorte que dans la région qui s'étend de $x = 0,4$ à $x = 4$ et qui correspond, pour les alliages denses, à des champs compris entre 50 000 et 5000 œrsteds, la loi d'approche est sensiblement en $\frac{1}{H}$. Ce n'est que dans des champs supérieurs à 100 000 œrsteds que la loi d'approche devient en $\frac{1}{H^2}$.

Sur la même figure, nous avons reporté les points expérimentaux relatifs aux échantillons, de densités très différentes, déjà mentionnés dans le Tableau I. L'accord entre la théorie et l'expérience est excellent, surtout dans les champs forts. Dans les champs faibles, inférieurs à 1000 œrsteds, l'aimantation observée est systématiquement inférieure à sa valeur théorique : il faut voir là, très vraisemblablement, l'influence des forces magnétocristallines qui ont été négligées dans la théorie précédente.

IV. Le rôle des cavités dans la loi d'approche des métaux et alliages.

9. **Le caractère approché de la loi en $\frac{1}{H}$.** — En résumé, la théorie et l'expérience s'accordent pour montrer que des cavités, ou des inclusions non magnétiques, irrégulièrement réparties, provoquent l'apparition d'une loi d'approche qui est sensiblement en $\frac{1}{H}$, dans un domaine de champs magnétiques s'étendant de quelques milliers d'œrsteds jusqu'à 50 000 œrsteds. C'est précisément dans ce domaine qu'on a observé la loi en $\frac{1}{H}$ sur les substances habituelles.

Puisque les forces perturbatrices irrégulièrement distribuées provenant des champs démagnétisants internes donnent, dans un domaine convenable de champs, une loi approximative en $\frac{1}{H}$, il ne paraît pas impossible que des forces perturbatrices irrégulières d'une autre nature, telles que celles qui résultent des irrégularités de distribution des tensions internes, donnent aussi des lois d'approche approximatives en $\frac{1}{H}$, dans un domaine limité de champ.

D'une manière générale, il paraît donc légitime d'attribuer toute approche en $\frac{1}{H}$ à des forces perturbatrices internes irrégulières. Nous venons de citer deux exemples de telles forces; mais il y en a d'autres. C'est ainsi que, dans les corps non cubiques, les forces magnétocristallines, qui sont considérables tendent à orienter l'aimantation spontanée suivant une direction qui varie d'un grain monocristallin à l'autre; ces forces jouent le même rôle que des forces perturbatrices internes irrégulières et il faut leur attribuer la grande dureté magnétique du cobalt hexagonal, de la cémentite, etc.

10. **Le rôle des cavités dans la dureté magnétique des substances ordinaires.** — Les métaux et les alliages contiennent certainement de véritables cavités : on sait en effet que le forgeage en modifie la densité; il ne doit pas y en avoir beaucoup. Mais, à défaut de cavités, on peut remarquer que les inclusions de substances non magnétiques ou moins magnétiques que la phase principale jouent exactement le même rôle ou un rôle analogue. Les aciers, par exemple, contiennent des proportions considérables de constituants non magnétiques ou moins magnétiques que la ferrite : austénite, cémentite, etc. Il suffit qu'en volume la proportion occupée par ces inclusions soit de l'ordre de 10 pour 100 pour obtenir ainsi une dureté de 100 qui est de l'ordre de celle des aciers. La grande dureté magnétique des alliages à plusieurs phases trouve également de cette manière une explication satisfaisante.

Il ne faut pas oublier cependant que dans certains cas, comme celui des aciers trempés, il existe également à l'intérieur de la substance des tensions internes qui contribuent pour leur part à augmenter la dureté.

11. **Variation thermique de la dureté.** — Dans l'état actuel de nos connaissances, il paraît difficile de séparer l'influence des tensions de celle des inclusions. La variation thermique de a donne à cet égard des indications intéressantes : en effet, *dans la théorie des cavités*, les forces dues au champ démagnétisant qui s'opposent à la saturation sont proportionnelles à l'aimantation spontanée; la variation thermique de a doit donc être parallèle à celle de l'aimantation spontanée. Il en résulte que pour le fer, au-dessous de la température ordinaire, la variation thermique d'une dureté provenant de cavités doit être pratiquement insensible, puisque la variation thermique de l'aimantation spontanée est négligeable.

Au contraire, *dans la théorie des tensions*, la dureté a varie à peu près comme les constantes de magnétostriction, puisque la variation thermique des constantes élastiques est comparativement faible. Or d'après Takaki [17], les constantes de la magnétostriction diminuent rapidement lorsque la température croît, de l'ordre de 4 pour 100 par degré au voisinage de la température ordinaire; on doit donc s'attendre dans ce cas à ce que la dureté a diminue rapidement lorsque la température s'élève. Comme la dureté magnétique du fer est indépendante de la température, il faudrait donc en conclure qu'elle est due plutôt à des inclusions qu'à des tensions.

Les alliages de nickel. — Toujours dans ce même ordre d'idées, la théorie des inclusions permet d'éclaircir les résultats de Sadron rappelés à la fin du paragraphe 1. Il s'agit là vraisemblablement de solutions solides peu homogènes, dont, par suite des fluctuations de concentration, les propriétés sont analogues à celles d'une phase principale très magnétique contenant une fraction notable d'une phase moins magnétique et par conséquent à point de Curie plus faible; les variations thermiques des aimantations spontanées de ces deux phases sont

schématiquement représentées sur la figure 4. Du point de vue de la loi d'approche, l'influence de ces inclusions moins magnétiques est, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus accentuée que la différence des aimantations spontanées des deux phases est plus grande. Or, il ressort de la figure 4

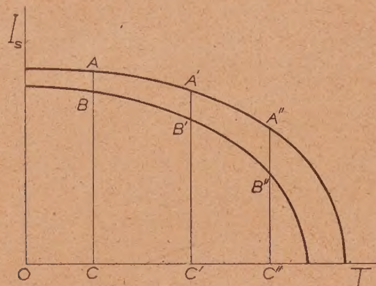


Fig. 4. — La différence relative $\frac{AB}{AC}$, $\frac{A'B'}{A'C'}$, etc., des aimantations spontanées de deux corps dont les points de Curie sont voisins augmente à mesure que l'on se rapproche de la région des points de Curie.

que cette différence, qui est d'abord pratiquement indépendante de la température quand on est loin du point de Curie, croît ensuite d'autant plus rapidement qu'on se rapproche du point de Curie de la phase la moins magnétique; a doit donc croître de plus en plus rapidement avec la température. On s'explique ainsi que Sadron ait observé des augmentations thermiques de a d'autant plus accentuées que le point de Curie était plus voisin de la température ambiante. Pour les alliages homogènes de Marian, cet effet ne se produit pas. On s'explique aussi que dans les solutions solides à base de fer cette variation thermique ne se produise pas : à cause de l'éloignement du point de Curie.

En résumé, dans les cas que nous venons d'examiner, l'étude de la variation thermique de a montre que la dureté provient plutôt de cavités et d'inclusions que de tensions internes.

12. **Dureté magnétique et champ coercitif.** — Le rôle important que les cavités et les inclusions jouent dans l'approche à la saturation est à rapprocher du rôle que ces mêmes cavités et inclusions jouent à l'égard du champ coercitif. A ce sujet, on sait en effet que, pendant longtemps, on a cru que le champ coercitif provenait exclusivement de tensions internes irrégulièrement distribuées à l'intérieur de la substance [18]. Récemment cependant Kersten [19] et ensuite Néel [20] ont montré que les cavités et les inclusions pouvaient donner naissance à un champ coercitif considérable. Là aussi, il est très difficile de séparer l'influence des tensions de celle des inclusions. Il faut cependant noter des différences dans le rôle des cavités pour ces deux questions : tandis que, pour le champ coercitif, les cavités dont les dimensions sont de l'ordre du dixième de micron ont la plus grande influence et que les grandes cavités n'ont pas d'importance, pour la dureté au contraire elles présentent toutes deux la même importance.

Il semble ainsi qu'au point de vue de la structure des métaux et des alliages, l'étude comparée du champ coercitif et de la dureté magnétique puisse fournir des résultats intéressants, mais ce champ de recherches est encore à peine exploré.

Manuscrit reçu le 3 mars 1948.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] P. Weiss, *J. de Physique*, 1910, **9**, p. 373.
[2] P. Weiss et R. Forrer, *Ann. de Physique*, 1929, **12**, p. 279.
[3] Peschard, *Rev. de Métallurgie*, 1925, **22**, p. 490, 581 et 663.
[4] C. Sadron, *Ann. de Physique*, 1932, **17**, p. 371.
[5] Fallot, *Ann. de Physique*, 1936, **6**, p. 305 et 1937, **7**, p. 420.
[6] Fallot, *Ann. de Physique* 1938, **10**, p. 291.
[7] Steinhaus, Kussmann et Schœn, *Phys. Z.*, 1937, **38**, p. 777.
[8] Czerlinski, *Ann. der Physik*, 1932, **13**, p. 80.
[9] Polley, *Ann. der Physik*, 1939, **36**, p. 625.
[10] Marian, *Ann. de Physique*, 1937, **7**, p. 459.
[11] Akulov, *Z. Physik*, 1931, **69**, p. 822.
[12] Gans, *Ann. der Physik*, 1932, **15**, p. 28.
[13] R. Becker et W. Döring, Ferromagnetismus (Berlin, Springer, 1939).
[14] W. F. Brown Jr, *Phys. Rev.*, 1941, **60**, p. 139.
[15] *Thèse Strasbourg*, 1941 (Grenoble, Allier, éd.).
[16] P. Weiss et R. Forrer, *Ann. de Physique*, 1926, **5**, p. 153.
[17] H. Takaki, *Z. Physik*, 1937, **105**, p. 92.
[18] *Cf.* Becker, Ferromagnetismus (*Loc. cit.*), p. 203 et 213.
[19] Kersten, *Physik Z.*, 1943, **44**, p. 63.
[20] Néel, *Cahiers de Physique*, 1944, n° **25**, p. 21-44; *Annales Université de Grenoble*, 1946, **22**, p. 299-343.

Le Gérant : Maurice Blondin. 129495 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1948.